PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 22/23. 15. November 1911. Redaktionsschluß für No. 24 am 11. November 1911. 12. Jahrgang.

INHALT:

83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsruhe vom 24.—30. September 1911. S. 929.

Vorträge und Diskussionen von der 83. Naturforscherversammlung zu Karlsruhe:

Aus der Sektion für Physik:

F. Hasenöhrl, Über die Grundlagen der mechanischen Theorie der Wärme. S. 931.

P. Weiss, Über die rationalen Verhältnisse der magnetischen Momente der Moleküle und das Magneton. S. 935.

Aus der gemeinsamen Sitzung der Sektionen für Physik und Chemie:

A. Cotton, Magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten. Neue Untersuchungen gemeinsam mit H. Mouton. S. 953.

R. Leiser, Über elektrische Doppelbrechung der Gase. S. 955.

J. v. Kowalski, Untersuchungen über Phosphoreszenz organischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen. S. 956.

A. Remelé, Neue Beobachtungen über dunkle Strahlungen. S. 969.

J. Zenneck, Die Zersetzung von NO_2 im Glimmstrom. S. 972.

A. Bestelmeyer, Über die spezifische Ladung langsamer Kathodenstrahlen. S. 972.

Aus der Sektion für Physik:

G. Meyer, Über die Kapillaritätskonstanten von Amalgamen. S. 975.

W. Nernst, Über ein allgemeines Gesetz, das Verhalten fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen betreffend. S. 976.

E. Budde, Zur Theorie des Michelsonschen Versuches. S. 979.

F. Streintz, Der Widerstand zwischen Metall und Kristall. S. 991.

W. König, Neuere Untersuchungen zur Theorie der Kundtschen Staubfiguren. S. 991.

J. Wallot, Elektrische Drahtwellen. S. 994.

C. Ramsauer, Über die Wirkungen sehr kurzwelliger, ultravioletten Lichtes auf Gase. S. 997.

V. F. Hess, Über die Absorption der γ-Strahlen in der Atmosphäre. S. 998.

H. Löwy, Die Fizeausche Methode zur Erforschung des Erdinnern. S. 1001.

R. Müller-Uri, Neue Vorlesungsapparate. S. 1004.

A. Eucken, Die Wärmeleitfähigkeit einiger Kristalle bei tiefen Temperaturen. S. 1005.

L. Geiger, Konstitution des Erdinnern, erschlossen aus dem Bodenverrückungsverhältnis der einmal reflektierten zu den direkten Longitudinalwellen. S. 1008.

M. Laue, Bemerkungen zum Hebelgesetz in der Relativitätstheorie. S. 1008.

K. Reichert, Das Fluoreszenzmikroskop. S. 1010.

A. L. Bernoulli, Die thermo-elektrischen Erscheinungen an Einsteinschen Körpern. S. 1011.

Ch. Mauguin, Über O. Lehmanns flüssige Kristalle. S. 1011.

A. Hagenbach, Über die verschiedenen Formen des Kupfer- und Eisenbogens. S. 1015.

A. Becker, Über die Absorption der Kathodenstrahlen. S. 1020.

E. Grüneisen, Zur Theorie einatomiger fester Körper. S. 1023.

F. A. Schulze, Die Wärmeleitfähigkeit einiger Reihen von Edelmetall-Legierungen. S. 1028.

J. F. H. Schulz, Einige Bemerkungen zur Sonnenphysik. S. 1031.

O. Lehmann, Kristallinische und amorphe Flüssigkeiten. S. 1032.

Aus der Gesamtsitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe:

F. Haber, Elektronenemission bei chemischen Reaktionen. S. 1035.

Aus der Abteilung für angewandte Mathematik und Physik, einschließlich Instrumentenkunde, Ingenieurwesen und Elektrotechnik:

H. Hausrath, Verfahren zur Darstellung periodischer Hochfrequenzkurven mit der Braunschen Röhre. S. 1044.

Aus der Abteilung für Geophysik, Meteorologie und Erdmagnetismus:

A. Gockel, Über den luftelektrischen Vertikalstrom und dessen Zusammenhang mit dem Erdmagnetismus und den Erdströmen. S. 1046.

K. Schering, Demonstration einer magnetischen Wage für photographische Registrierung der Variationen der vertikalen Komponente der erdmagnetischen Kraft. S. 1047.

Originalmitteilungen:

M. K. Grober u. H. Zöllich, Zur Theorie der thermischen Meßgeräte. I. Theorie des Barretters. S. 1048.

R. Gans, Die Gleichung der Kurve der reversiblen Suszeptibilität. S. 1053.

Besprechungen:

Mme P. Curie, Die Radioaktivität. S. 1054.

W. Ebert u. J. Nußbaum, Hypochlorite und elektrische Bleiche. S. 1055.

F. Bidlingmaier, Erdmagnetische Seebeobachtungen und anschließende Untersuchungen. II. S. 1055.

H. Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. I. 1056.

Berichtigungen. S. 1056.

Tagesereignisse. S. 1056.

Personalien. S. 1056.

83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsruhe vom 24. bis 30. September 1911.

In den allgemeinen Versammlungen wurden folgende Themen behandelt: E. Fraas-Stuttgart, Über die ostafrikanischen Dinosaurier, C. Engler-Karlsruhe, Über Zerfallsprozesse in der Natur[1]), H. Winkler-Tübingen, Über Pfropfbastarde, W. Einthoven-Leiden, Über neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der tierischen Elektrizität, H. Braus-Heidelberg, Über die Entstehung der Nervenbahnen; in der Gesamtsitzung beider Hauptgruppen: S. Garten-Gießen, Über Bau und Leistungen der elektrischen Organe, W. Sievers-Gießen, Über die heutige und die frühere Vergletscherung der südamerikanischen Kordilleren, E. Arnold-Karlsruhe, Über das magnetische Drehfeld und seine neuesten Anwendungen. In der Gesamtsitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe sprachen: F. Haber-Karlsruhe über „Elektronenemission bei chemischen Reaktionen", G. Steinmann-Bonn über „Die Abstammungslehre; was sie bieten kann und was sie bietet", B. Schmidt-Zwickau über „Kinematographische Vorführung biologischer Schülerübungen"; in der Gesamtsitzung der medizinischen Hauptgruppe brachten A. Biedl-Wien und P. Morawitz-Freiburg ein „Referat über innere Sekretion".

Die physikalische Sektion war sehr stark besucht; eine der Sitzungen fand gemeinsam mit der chemischen Sektion statt. Das große Programm wurde bei dem flotteren Tempo der letzten Sektionssitzungstage glatt erledigt.

Die Sitzungen fanden statt im physikalischen Institut

1) Im Buchhandel bei S. Hirzel in Leipzig erschienen.

der Technischen Hochschule, dessen Hilfsmittel in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt waren, wofür, wie überhaupt für die Organisation der physikalischen Sitzungen dem Direktor des Instituts und Einführenden der physikalischen Sektion, Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. O. Lehmann besonderer Dank gebührt. In den Sammlungs- und Experimentierräumen des Instituts waren die Originalapparate von Heinrich Hertz, sowie eine große Anzahl mikroskopischer Demonstrationen aller möglichen Präparate flüssiger Kristalle, ferner Apparate für elektrische Entladung und große Unterrichtsapparate ausgestellt.

Ein Ausflug am Donnerstag Nachmittag führte die Teilnehmer nach Baden-Baden, ein weiterer am Freitag nach Heidelberg, wo im Lenardschen Institut sehr interessante Demonstrationen stattfanden.

Das Programm der Sitzungen war folgendes:

1. Sitzung, Montag den 25. September, nachmittags 3 Uhr.
Vorsitzender: O. Lehmann (Karlsruhe).

1. O. Lehmann (Karlsruhe): Einleitende Bemerkungen.
2. A. Sommerfeld (München): Das Plancksche Wirkungsquantum und seine allgemeine Bedeutung für die Molekularphysik.
3. F. Hasenöhrl (Wien): Die Wahrscheinlichkeit in der Physik.
4. P. Weiss (Zürich): Die rationalen Verhältnisse der magnetischen Momente der Moleküle und das Magneton.
5. H. Boas: Eine Methode zur Erzeugung gleichgerichteter Hochspannungsstöße mittels einer neuen Maschine mit besonderer Berücksichtigung der Verwendung zur Erzeugung von Röntgenstrahlen; mit Vorführungen.

2. Sitzung, gemeinsam mit den Abteilungen für Chemie und angewandte Chemie der Nahrungsmittelchemie, Dienstag, den 26. September, vormittags 9 Uhr.
Vorsitzende: Weiss (Zürich), Beckmann (Leipzig).

6. J. Perrin (Paris): Brownsche Molekularbewegung.
7. A. Cotton (Paris): Sur la biréfringence magnétique des liquides (Nouvelles recherches en collaboration avec M. Henri Mouton).
8. R. Leiser, Elektrische Doppelbrechung der Gase.
9. J. v. Kowalski (Freiburg i. Schweiz): Über die Phosphoreszenz organischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen.
10. H. Lehmann (Jena): Lumineszenzanalyse mittels der *U-V*-Filterlampe, mit Demonstrationen.
11. A. Remelé (Eberswalde): Neue Beobachtungen über dunkle Strahlungen.
12. J. Zenneck (Danzig): Demonstration eines Versuchs über die chemische Wirkung der elektrischen Entladung.

3. Sitzung, Dienstag, d. 26. September, nachmittags 3 Uhr.
Vorsitzende: Hoppe (Hamburg) und Weiss (Zürich).

13. Br. Glatzel (Charlottenburg): Das elektrische Verhalten des Selens bei intermittierender Belichtung, sowie Mitteilungen über trägheitslose Selenanordnungen.
14. A. Bestelmeyer (Göttingen): Über die spezifische Ladung langsamer Kathodenstrahlen.
15. W. Gaede (Freiburg): Über die äußere Reibung der Gase; mit Vorführungen.

4. Sitzung, Mittwoch, d. 27. September, vormittags 9 Uhr.
Vorsitzender: Himstedt (Freiburg).

16. J. Koenigsberger (Freiburg i. B.): Physikalische Messung der chemischen Affinität.
17. G. Meyer (Freiburg i. B.): Über die Kapillaritätskonstanten von Amalgamen, z. T. nach Versuchen von Dr. F. Schmidt.
18. W. Nernst (Berlin): Über ein allgemeines Gesetz, das Verhalten fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen betreffend.
19. H. Rubens (Berlin): Absorption langwelliger Wärmestrahlen in einigen Gasen.
20. E. Budde (Charlottenburg): Zur Theorie des Michelsonschen Versuches.
21. F. Streintz (Graz): Der Widerstand zwischen Metall und Kristall.
22. W. König (Gießen): Neuere Untersuchungen zur Theorie der Kundtschen Staubfiguren.
23. J. Wallot (Stuttgart): Elektrische Drahtwellen.
24. C. Ramsauer (Heidelberg): Über die Wirkung sehr kurzwelliger ultravioletten Lichtes auf Gase.
25. V. F. Hess (Wien): Die Absorption der γ-Strahlen in der Atmosphäre.
26. C. Beckenhaupt (Altenstadt-Weißenburg): Über die physikalischen Verhältnisse, welche bei dem Relativitätsprinzip und der Vierdimensionalität in Betracht kommen.

5. Sitzung, Mittwoch, d. 27. September, nachmittags 5 Uhr.
Vorsitzender: A. Gockel (Freiburg i. Ü.).

27. Br. Glatzel (Charlottenburg): Eine Maschine zur Demonstration von Wechselstromvorgängen.
28. H. Löwy (Göttingen): Die Fizeausche Methode zur Erforschung des Erdinnern.
29. R. Müller-Uri (Braunschweig): Neue physikalische Apparate.
30. A. Eucken (Berlin): Die Wärmeleitfähigkeit einiger Kristalle bei tiefen Temperaturen.
31. L. Geiger (Göttingen): Konstitution des Erdinnern, erschlossen aus den Bodenverrückungen der longitudinalen Erdbebenwellen.
32. M. Laue (München): Bemerkungen zum Hebelgesetz in der Relativitätstheorie.
33. K. Reichert (Wien): Das Fluoreszenzmikroskop.
34. A. L. Bernoulli (Bonn): Die thermoelektrischen Erscheinungen an Einsteinschen Körpern.
35. L. Hopf (München): Über die Frage nach der Stabilität von Flüssigkeitsströmungen.

6. Sitzung, Donnerstag, d. 28. September, nachmittags 3 Uhr.
Vorsitzender: W. Nernst (Berlin).

36. Ch. Mauguin (Paris), Über die optischen Eigenschaften homogener flüssiger Kristalle.
37. E. F. Huth (Berlin): Direkt zeigender Wellenmesser. — Ein neues Saitengalvanometer. — Glimmerdrehkondensator. — Einfacher Empfangsapparat, speziell für Aufnahme des Zeitsignals.
38. H. Boas (Berlin): Eine neue Stoßfunkenstrecke, die Erzeugung hochfrequenter Ströme damit, mit Demonstrationen.
39. A. Hagenbach (Basel): Die verschiedenen Formen des Kupfer- und Eisenbogens.
40. K. Scheel (Charlottenburg): Über die spezifische Wärme der Luft bei -180^0, -80^0 und $+20^0$ (nach gemeinsamen Versuchen mit Herrn W. Hause).
41. F. Neesen (Berlin): Über das Äther kalorimeter.
42. A. Becker (Heidelberg): Über die Absorption der Kathodenstrahlen.
43. W. Hammer (Freiburg i. B.): Über eine Messung der Geschwindigkeit von Kanalstrahlen nach einer direkten Methode.
44. E. Grüneisen (Charlottenburg): Zur Theorie einatomiger fester Körper.
45. M. Reinganum (Freiburg i. B.): Streuung und photographische Wirkung der α-Strahlen (nach gemeinsam mit F. Mayer angestellten Versuchen).
46. F. A. Schulze (Marburg): Die Wärmeleitfähigkeit einiger Reihen von Edelmetallegierungen.
47. J. F. H. Schulz (Hamburg): Einige Bemerkungen zur Sonnenphysik.
48. O. Lehmann (Karlsruhe): Kristallinische und amorphe Flüssigkeiten.

F. K.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 83. NATURFORSCHERVERSAMMLUNG ZU KARLSRUHE.

Aus der Sektion für Physik:

F. Hasenöhrl (Wien), Über die Grundlagen der mechanischen Theorie der Wärme.

Die erste und auch heute noch als die allgemeinste anzusehende Definition der Entropie hat Boltzmann gegeben: Die Entropie ist proportional dem log der Wahrscheinlichkeit. Wahrscheinlichkeit ist die Anzahl der (molekular verschiedenen) Zustände, welche demselben molaren Zustande zugrunde liegen können. Diese Definition gibt die Entropie auch für Zustände an, welche nicht als thermodynamisches Gleichgewicht gelten können. Planck bezeichnet sie daher mit Recht als die am meisten sachgemäße.

Die Verwertung der obigen Definition fordert aber tiefgehende Voraussetzungen über den molekularen Bau des zu betrachtenden Körpers. Wenn man da auf Schwierigkeiten stößt, muß man sich mit Entropiedefinitionen begnügen, welche sich von vornherein auf thermodynamische Gleichgewichtszustände beschränken, dafür aber in anderer Beziehung äußerst allgemein gehalten werden können. Solcher Entropiedefinitionen gibt es viele; die wichtigsten rühren von Boltzmann, Clausius, Helmholtz und Gibbs her.

Wir wollen unseren Betrachtungen die Entropiedefinition zugrunde legen, welche auf dem Begriff der sogenannten kanonischen Gesamtheit beruht. Sie ist vielleicht am besten geeignet, die Schwierigkeiten, welche dem mechanischen Weltbilde gegenüberstehen, sowie die Versuche, diese Schwierigkeiten zu lösen, einfach darzustellen.

Wir betrachten also eine Gesamtheit von N Systemen. Der Zustand jedes Systems sei durch n generalisierte Koordinaten q und ebenso viele generalisierte Impulse p gegeben. Die Zahl der Systeme, deren Phase innerhalb des Elementes

$$dq_1 \dots dq_n\, dp_1 \dots dp_n$$

liegt, sei:

$$N e^{\frac{\psi - E}{\Theta}}\, dq_1 \dots dp_n .$$

Eine solche Gesamtheit hat im wesentlichen zuerst Boltzmann[1]) studiert; er nennt sie eine Holode. Später hat Gibbs ihre Eigenschaften ausführlich untersucht; von ihm rührt die jetzt allgemein übliche Bezeichnungsweise „kanonische Gesamtheit" her.

Sehr wesentlich ist, daß diese kanonische Gesamtheit auch als „Zeitgesamtheit" aufgefaßt werden kann, wobei das betrachtete System mit einem andern von sehr großer Energie in Verbindung stehend anzusehen ist. Es entspräche das einem Körper, der sich in einem Bad von gegebener Temperatur befindet. Dadurch wird aus dem ideellen Begriff der Gesamtheit vieler Systeme eine tatsächlich eintretende Reihe von Zuständen eines einzigen Systems.

Wenn das Bad ein ideales Gas ist, läßt sich die obige Behauptung leicht beweisen[1]). Sie wurde für diesen Fall zuerst von Boltzmann aufgestellt[2]). Der allgemeine Beweis, wie er von Gibbs geführt wurde, scheint mir allerdings nicht genügend präzisiert.

Die Größe ψ ist durch die Gleichung:

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{\text{über alle Phasen}} \dots \int e^{-\frac{E}{\Theta}}\, dq_1 \dots dp_n \qquad (1)$$

gegeben. Bezeichnet man die mittlere Energie mit $\bar{E}$, also

$$\bar{E} = \int \dots \int E e^{-\frac{E}{\Theta}}\, dq_1 \dots dp_n ,$$

so sind $\bar{E}$, Θ, $\frac{\psi - \bar{E}}{\Theta}$ die Analoga von Energie, Temperatur und Entropie. Formal genügt die eine Gleichung (1), wenn man ψ als freie Energie interpretiert, das ist also

$$E = -\Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\psi}{\Theta}\right); \quad S = \frac{\psi - E}{\Theta}, \qquad (2)$$

setzt.

Definiert man das Phasenvolum V durch die Beziehung

$$V = V(E) = \int \dots \int^{E} dq_1 \dots dp_n ,$$

wo das Integral über alle Phasen zu erstrecken ist, deren Energie $\leq E$ ist, so kann (1) in der Form

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_0^\infty dV e^{-\frac{E}{\Theta}} \qquad (3)$$

1) „Über die Eigenschaften monozyklischer und anderer damit verwandter Systeme", Wien. Ber. **90**, 1884; Wissenschaftl. Abhandl. III, N. 73, S. 132. — Es ist allgemein bekannt, daß Boltzmann auch die mikrokanonische Gesamtheit, die er Ergode nennt, untersucht hat. Weniger bekannt scheint es aber zu sein, daß er auch (bereits in der erwähnten Abhandlung) gezeigt hat, daß der log des Phasenvolums als Analogon der Entropie dienen kann. Zwei von den sogenannten Gibbsschen Entropiedefinitionen rühren schon von Boltzmann her.

1) Am einfachsten mit Hilfe eines Gedankenganges, der dem ähnlich ist, den kürzlich Herr Lenz in seinem Beweise des Maxwellschen Verteilungsgesetzes benutzt hat. (Diese Zeitschr. **11**, 1175, 1910.)

2) L. Boltzmann, Analytischer Beweis des II. Hauptsatzes aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft. (Wien. Ber. **63**, 712, 1871; Wiss. Abh. I, Nr. 20, S. 288.)

geschrieben werden. Man hat dann bei Ausführung der Integration E als Funktion $E(V)$ von V aufzufassen.

Setzt man an Stelle des Integrals eine Summe, also

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \sum_m h e^{-\frac{E_m}{\Theta}}, \qquad (4)$$

wobei $E_m = E(mh)$ ist, so leistet dieser Ausdruck formal dasselbe wie (3). [Die Beziehungen (2) gelten, wie man sich leicht überzeugt, in ganz gleicher Weise.]

Wenn man aber weitergeht und die so modifizierte kanonische Gesamtheit als Zeitgesamtheit auffaßt, so muß man annehmen, daß das betrachtete System nicht eine kontinuierliche Reihe von Energiewerten haben kann, sondern daß seine Energie nur der diskreten Reihe von Werten

$$0,\ E_1,\ E_2, \ldots E_m \ldots$$

fähig ist[1]).

Diese Annahme wurde von Planck gemacht, und mit ihrer Hilfe die Entropie eines Systems von einem Freiheitsgrade, das eine periodische Bewegung vollführt, eines Oszillators berechnet. Für ein solches System gilt, wie man sich leicht überzeugt, allgemein die Relation

$$dV = \tau dE,$$

oder

$$dE = \nu dV,$$

wo τ die Schwingungsdauer, ν die Schwingungszahl ist. Planck setzt letztere als konstant voraus und erhält so für die Differenz zweier aufeinanderfolgender möglicher Energiewerte den Ausdruck $h\nu$, das „Energieatom". Dasselbe ist der Frequenz proportional, während das „Phasenelement" oder „Wirkungselement" h für alle Oszillatoren denselben Wert $6{,}5 \cdot 10^{-27}$ erg sec hat.

Es wird dann Gl. (4)

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \sum_{m=0}^{\infty} h e^{-\frac{mh\nu}{\Theta}}, \qquad (5)$$

woraus sich sofort die bekannten Planckschen Ausdrücke für Energie und Entropie des Oszillators ergeben, die so glänzend mit der Erfahrung übereinstimmen.

Das Motiv, welches Planck bewog, den klassischen Ansatz (3) zu verlassen und die auf den ersten Blick so befremdende Quantenhypothese einzuführen, war das Bestreben, der sogen. Äquipartition der Energie zu entrinnen.

Aus (1) folgt nämlich, daß die mittlere lebendige Kraft, die einem Momentoid entspricht, für alle Momentoide gleich ist. Läßt sich die Energie in der Form

$$(a_1 q_1^2 + b_1 \dot{q}_1^2) + (a_2 q_2^2 + b_2 \dot{q}_2^2) + \cdots \qquad (6)$$

darstellen (Normalkoordinaten), so hat auch jeder der Ausdrücke in den runden Klammern denselben Mittelwert.

Nun läßt sich die Energie eines Systems beliebiger Oszillatoren und auch die Energie eines von Strahlung erfüllten Hohlraumes in der obigen Form darstellen; es gilt also für ein derartiges System das Gesetz von der Äquipartition der Energie, welches in zwingender Weise zum Jeansschen Strahlungsgesetz führt, das mit der Erfahrung unvereinbar ist.

Der Ausdruck (5) enthält jedoch eine für jeden Resonator charakteristische Konstante ν; es besteht zwischen E und Θ keine allen Resonatoren gemeinsame Relation und die Äquipartition tritt nicht ein.

Es muß ferner die Energie eines jeden Körpers bei tiefer Temperatur die Form (6) haben. (Bei tiefer Temperatur können im Ausdrucke für die potentielle Energie die höheren Potenzen der Koordinaten vernachlässigt werden.) Formal läßt sich also jeder Körper bei tiefer Temperatur als ein System von Resonatoren auffassen. Man versteht demnach, wie die Plancksche Quantentheorie auch hier angewendet werden kann. Das hat A. Einstein getan, und es ist bekannt, daß seine Resultate durch nachträglich gemachte Experimente bestätigt wurden, deren Ergebnisse der klassischen Theorie die größte Schwierigkeit bereiten.

Es muß noch erwähnt werden, daß die schon längst bekannten Werte des Verhältnisses der spezifischen Wärmen in mehratomigen Gasen auch nur schwer mit dem Äquipartitionstheorem vereinbar sind. Auch hier erleichtert die Quantenhypothese das Verständnis der Tatsachen. Eine fertige Theorie liegt aber da noch nicht vor.

Es ist bisher nicht gelungen, das Wirkungselement h gewohnten Vorstellungen anzupassen. Zweifellos ist aber die Plancksche Annahme

1) Man könnte allerdings versuchen, den Ansatz (4) formal anders zu deuten. Man könnte annehmen, daß die Energie zwar aller Werte zwischen 0 und ∞ fähig ist, daß aber die Anzahl der Systeme, deren Energie zwischen E und $E+\Delta E$ liegt, durch $e^{-\frac{E_m}{\Theta}}$ gegeben ist, wobei aber ΔE endlich und E_m ein Mittelwert zwischen E und $E+\Delta E$ ist. Im Intervall ΔE wäre dann die Verteilung der Systeme etwa gleichförmig.

Analog hätte man in der ersten Boltzmannschen Entropiedefinition diese letztere als den log der Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Größe des Elementargebietes zu definieren. Diese Auffassung hätte das für sich, daß die Wahrscheinlichkeit einer Verteilung strenge genommen nur einen Sinn hat, wenn man sich auf eine bestimmte Größe des Elementargebietes bezieht. Man wird aber durch diese Auffassung nicht auf ein Elementargebiet von bestimmter Größe geführt, wenn man nicht eine neue Hypothese einführt, etwa die, daß in der Natur nur der wahrscheinlichste Zustand für eine bestimmte Größe des Elementargebietes angestrebt wird. Eine solche Hypothese würde wohl auch sehr schwer auf gewohnte Vorstellungen zurückführbar sein und wäre in der Durchführung gewiß viel weniger einfach als die Quantenhypothese.

eine höchst brauchbare Arbeitshypothese. Es wäre daher vielleicht jetzt am besten, die Frage, ob die Planckschе Annahme zu gewagt ist oder nicht, beiseite zu lassen und sich zu bemühen, dieselbe dadurch zu prüfen, daß man ihre Konsequenzen womöglich auch auf einem andern Gebiete verfolgt.

Leider stellen sich sofort große Schwierigkeiten ein, wenn man zu Systemen von mehreren Freiheitsgraden überzugehen trachtet. Es liegt dies u. a. daran, daß es wenigstens nicht ohne weiteres gelingt, eine Beziehung aufzustellen, welche der Gleichung:

$$\int dV_1 e^{-\frac{E_1}{\Theta}} \int dV_2 e^{-\frac{E_2}{\Theta}} = \int dV e^{-\frac{E}{\Theta}},$$

$$E = E_1 + E_2; \quad V(E) = \int_0^{V_1(E)} dV_1 \cdot V_2(E - E_1),$$

der Deutung des Additionstheorems der Entropie in der klassischen Theorie analog wäre.

Eine andere, ganz naheliegende Verallgemeinerung der Planckschen Theorie wäre folgendes: Der Plancksche Resonator führt rein harmonische Schwingungen aus; seine Schwingungszahl ist von der Energie unabhängig. Das ist in der Natur sicher nur sehr angenähert der Fall. Bei beträchtlichen Werten der Energie kann die Kraft, welche das schwingende Teilchen in die Ruhelage zurückzuziehen trachtet, unmöglich der Elongation proportional sein; die Erscheinungen der Ionisation, Dissoziation u. dergl. lassen es vielmehr als sicher erscheinen, daß bei großer Elongation diese Kraft gleich Null wird, und das Teilchen gar nicht mehr zur Ruhelage zurückkehrt.

Wir wollen demnach einen Resonator studieren, bei dem die Schwingungsdauer τ eine beliebige Funktion der Energie $\tau(E)$ ist. Man kann wohl nicht annehmen, daß sich ein solcher Oszillator prinzipiell anders verhält als der Plancksche. Es wäre aber nicht konsequent, auch hier gleich große Energieelemente anzunehmen; es entspricht vielmehr der Planckschen Auffassung, wieder den Phasenraum (die Phasenebene) in gleich große Elementargebiete h einzuteilen, die von Kurven konstanter Energie begrenzt sind.

Wir benutzen wieder die Relation

$$dV = \tau dE,$$

teilen also die Phasenebene durch die Kurven

$$E = E_1, \quad E = E_2, \ldots \quad E = E_m \ldots \quad (7)$$

so ein, daß

$$\int_0^{E_1} \tau dE = \int_{E_1}^{E_2} \tau dE = \cdots = \int_{E_m}^{E_{m+1}} \tau dE = \cdots = h \quad (8)$$

ist, und nehmen weiter an, daß die Energie des Resonators nur die Werte 0, E_1, E_2 ... annehmen kann, welche Werte aber jetzt nicht ganzzahlige Vielfache eines „Energieatoms" sind. Die Folge davon ist, daß auch die Schwingungsdauer τ nicht eine kontinuierliche Reihe von Werten, sondern nur die diskrete Reihe von Werten

$$\tau_1 = \tau(E_1); \quad \tau_2 = \tau(E_2); \ldots$$

annehmen kann, und dasselbe gilt natürlich auch von der Schwingungszahl.

Diese Werte sind durch die Größe des Phasenelementes h und durch die Art der Funktion $\tau(E)$ eindeutig gegeben.

Der einfachste Fall wäre, daß etwa $\frac{d\nu}{dE}$ konstant $= c$ ist. Man wird das immer annehmen können, wenn die Änderungen von E relativ klein sind. Ist die Konstante c auch genügend klein, so ändern sich τ und ν im Gebiete h so wenig, daß

$$\int \tau dE = \tau \Delta E = \frac{1}{\nu} \Delta E = h$$

gesetzt werden kann. Wir haben dann wieder:

$$\Delta E = h\nu, \quad (9)$$

also scheinbar denselben Ausdruck für das Energieelement wie früher; es ist aber hier ν nicht konstant, sondern eine lineare Funktion der Energie.

Die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werten der Schwingungszahl ist:

$$\Delta\nu = \frac{d\nu}{dE} \Delta E = ch\nu,$$

woraus

$$\begin{aligned} \nu_m &= \nu_{m-1}(1 + ch) \\ &= \nu_1 (1 + ch)^m \end{aligned} \quad (10)$$

folgt. Da ch klein gegen 1 ist, kann für mäßige Werte von m

$$\nu_m = \nu_1 \left(1 + mch + \frac{m \cdot m - 1}{2} c^2 h^2\right)$$

gesetzt werden[1]). Es bilden dann die Differenzen aufeinanderfolgender Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe. Das stimmt mit dem sogenannten ersten Deslandresschen Gesetze der Bandenspektren überein. Allerdings ist keine so einfache (einkonstantige) Gesetzmäßigkeit wie (10) beobachtet worden. Wir haben aber auch bloß die denkbar einfachste Abhängigkeit zwischen τ und E supponiert. Eine gewisse Ähnlichkeit mit den Gesetzen der Bandenspektren zeigt (10); und mehr ist da kaum zu erwarten.

Man könnte sich weiter fragen, wie der Zusammenhang zwischen Energie und Schwin-

1) $\frac{d\nu}{dE}$ und damit c kann sowohl positiv als auch negativ sein. Ist beispielsweise das Potential der Kraft, welche das Teilchen in seine Ruhelage zurückzieht, $a^2q^2 + bq^4$, so ist $\frac{d\tau}{dE} \gtrless 0$, je nachdem $b \lesseqgtr 0$ ist.

gungsdauer sein muß, damit die Reihe der möglichen Schwingungszahlen einer Serie von Spektrallinien entspricht, etwa der Wasserstoffserie, wie sie durch die Balmersche Formel so trefflich wiedergegeben wird.

Hier ist die Näherung (9) gewiß nicht mehr statthaft, da sich die Wasserstoffserie über einen großen Teil des Spektrums erstreckt. Man macht sich leicht klar, daß der Zusammenhang zwischen τ und E durch eine Kurve gegeben sein muß, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. Bei relativ kleinen Werten der Energie ist τ nahe gleich A;

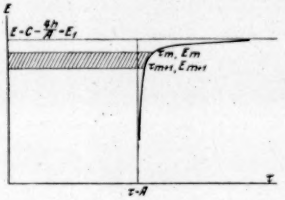


Fig. 1.

wächst die Energie, so nimmt τ anfangs sehr langsam zu; erst wenn sich die Energie dem Werte E_1 nähert, wird τ merklich größer, für $E = E_1$ wird es unendlich. (Ein Punkt, der sich unter dem Einfluß der Schwere auf einer Kurve bewegt, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist,

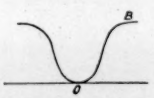


Fig. 2.

zeigt einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Energie und Schwingungsdauer: ist die Energie so gering, daß der Punkt sich nicht weit vom tiefsten Niveau (o) entfernen kann, so ist die Periode nur wenig von der Energie abhängig; ist die Energie so groß, daß das Niveau in der Nähe von B erreicht wird, so nimmt τ mit der Energie rasch zu und wird schließlich unendlich).

Es ist ziemlich plausibel, sich die Beschaffenheit eines Oszillators, der Licht emittiert, ähnlich vorzustellen. Die Größe E_1 würde dann der Energiemenge entsprechen, welche gerade ausreicht, das schwingende Teilchen bleibend vom Anziehungszentrum zu trennen. Ehe diese Energie erreicht ist, muß die Schwingungsdauer sehr große Werte annehmen.

Zwei aufeinanderfolgende mögliche Schwingungsdauern τ_m und τ_{m+1} und die zugehörigen Energien E_m und E_{m+1} müssen der Bedingung

$$\int_{E_m}^{E_{m+1}} \tau \, dE = h$$

genügen, d. h. das schraffierte Flächenstück in Fig. 1 muß für je zwei beliebige aufeinanderfolgende Schwingungen dieselbe Größe haben.

Die Fig. 1 ist unter Annahme

$$\tau = \frac{A}{2}\left\{1 - \frac{E-C}{\sqrt{(E-C)^2 - \left(\frac{4h}{A}\right)^2}}\right\};$$

$$E = C - \frac{4h}{A}\sqrt{1 + \frac{A^2}{4\tau(\tau - A)}}$$

gezeichnet. (Die Konstante C hängt mit der früher definierten Größe E_1 durch die Gleichung

$$E_1 = C + \frac{4h}{A}$$

zusammen.)

Eine einfache Rechnung ergibt das unbestimmte Integral:

$$\int \tau \, dE = \frac{A}{2}\left\{(E-C) - \sqrt{(E-C)^2 - \left(\frac{4h}{A}\right)^2}\right\}$$

$$= -2h\left\{\sqrt{\frac{A^2}{4\tau(\tau-A)}} + \sqrt{1 + \frac{A^2}{4\tau(\tau-A)}}\right\}.$$

Dieser Ausdruck muß, zwischen den Grenzen τ_m und τ_{m+1} genommen, den konstanten (von m unabhängigen) Wert $-h$ annehmen. (Wir zählen m in dem Sinne, daß $\tau_{m+1} < \tau_m$ ist.) Es muß danach:

$$2h\left\{\sqrt{\frac{A^2}{4\tau_m(\tau_m - A)}} + \sqrt{1 + \frac{A^2}{4\tau_m(\tau_m - A)}}\right\} = hm$$

sein, und eine ganz elementare Rechnung ergibt:

$$\tau_m = A\,\frac{m^2}{m^2 - 4},$$

die Balmersche Formel.

Wir bemerken noch, daß die aufeinanderfolgenden Werte der Energie durch die Formel:

$$E_m = C - \frac{4h}{A}\,\frac{m^2+4}{4m}$$

gegeben sind. In diesen beiden Formeln kann m von 3 bis zu einer beliebig großen, aber endlichen Zahl gehen. Die größte Zahl entspricht der kleinsten Energie und der kleinsten Schwingungsdauer, deren der Oszillator fähig ist.

Es ist natürlich durchaus nicht zu verwundern, daß es gelingt, die Funktion $\tau(E)$ so zu bestimmen, daß die Schwingungszahlen genau der Balmerschen Formel entsprechen. Man könnte durch passende Wahl der genannten Funktion jedes beliebige derartige Gesetz er-

halten, so auch die Gesetze von Kayser und Runge, oder das von Rydberg u. a. Die hier vorgebrachte Theorie, wenn ich das Wort gebrauchen darf, ist eben sehr dehnsam, und das ist wohl in Anbetracht der großen Kompliziertheit der Spektren auch nötig. Sie macht diese Kompliziertheit verständlich, ohne daß es nötig ist, einen allzu verwickelten Bau des leuchtenden Partikels anzunehmen.

Die Hypothese, daß ein Oszillator nur bestimmte, diskrete Energiewerte annehmen kann, rührt, wie schon oft erwähnt, von Planck her. Kürzlich hat er allerdings gezeigt, daß die Annahme genügt, bloß die Emission gehe nach Quanten vor sich. Ich habe mich hier der ursprünglichen Planckschen Annahme angeschlossen.

Das, was hier zum Schlusse vorgebracht wurde, soll nicht eine Theorie der Gesetzmäßigkeiten der Spektren darstellen; das wäre viel zu anspruchsvoll. Es hat sich bloß um ein Beispiel gehandelt, in dem die Planckschen Annahmen verallgemeinert sind.

Diskussion.

Sommerfeld: Die Kurve (τ, ε), die der Herr Vortragende für die Balmersche Formel benötigt, ist wohl ziemlich genau die, die die Schwingungsdauer des Pendels für endliche Amplituden darstellt. Man könnte vielleicht auch von dieser letzteren ausgehen, und die Balmersche Formel bekommen.

Hasenöhrl: Ja. Die funktionelle Abhängigkeit zwischen Energie und Schwingungsdauer ist beim Pendel sehr ähnlich der von mir angenommenen; sie würde auch eine „Serie" liefern, aber nicht genau die Balmersche.

Pierre Weiss (Zürich), Über die rationalen Verhältnisse der magnetischen Momente der Moleküle und das Magneton[1]).

Ich beabsichtige zu zeigen, wie man die absoluten Werte der magnetischen Momente einer großen Zahl von Molekülen bestimmen kann, und daß alle diese Momente ein von mir Magneton genanntes gemeinsames Maß besitzen.

Einleitung.

Zusammenfassung der kinetischen Theorie des Magnetismus.

§ 1. Langevinsche Theorie des Dia- und Paramagnetismus. Die Langevinsche kinetische Theorie deckt sich in bemerkenswerter Weise mit den Tatsachen. Ich stütze mich im folgenden auf diese Theorie. Sie ist namentlich der Ausgangspunkt derjenigen des molekularen Feldes, mit Hilfe welcher ich die Erscheinungen des Ferromagnetismus der Rechnung unterworfen habe.

Langevin schreibt den Dia- und den Paramagnetismus verschiedenen Ursachen zu. Der Diamagnetismus, der ebenso allgemein ist wie das mit ihm eng verwandte Zeemanphänomen, gehört allen Atomen ohne Unterschied an. Er besteht in der Änderung der Bewegung der Elektronen durch das magnetische Feld. Da diese Erscheinung sich im Inneren der Atome abspielt, ist sie durch deren Translations- oder Rotationsbewegungen, oder durch diejenigen der Moleküle, nicht beeinflußt. Sie ist daher unabhängig von der Temperatur, was in der Tat in vielen Fällen genau zutrifft.

Dann gelangt Langevin zur Erklärung des Paramagnetismus durch Einführung eines auf dem Symmetriebegriff beruhenden Unterschiedes zwischen den Molekülen. Er nimmt an, daß jedes Molekül eine große Anzahl von Elektronen enthält, welche geschlossene Bahnen beschreiben, von denen jede ein gewisses magnetisches Moment liefert. Das resultierende Moment kann dann wegen der Symmetrie, mit welcher die Bahnen in dem Molekül angeordnet sind, gleich Null sein, und, da das magnetische Feld auf das Molekül als Ganzes keine Wirkung ausübt, beschränkt sich sein Einfluß auf die diamagnetische Polarisation. Im entgegengesetzten Falle, wo das magnetische Moment von Null verschieden ist, hängt die Orientierung der Moleküle gleichzeitig ab vom Felde und von der thermischen Agitation. Ihre Bestimmung ist ein Problem der statistischen Dynamik, dessen Lösung auf dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz über die Verteilung der Moleküle unter die Lagen, welche verschiedenen Werten der potentiellen Energie entsprechen, beruht.

Es seien: σ_m die molekulare Magnetisierung, d. i. das magnetische Moment des Grammmoleküls[1]),

σ_{m0} ihr Maximalwert beim allgemeinen Nullpunkt, wo keine thermische Agitation die orientierende Wirkung des Feldes bekämpft,

H das magnetische Feld,

1) Der Ausdruck Magneton ist schon mehrmals gebraucht worden. Die hier bewiesene Existenz eines Momentes von ähnlich elementarem Charakter wie das Elektron gestattet kaum die Benutzung des Wortes in einem anderen Sinne, wie der von mir vorgeschlagene.

1) Es ist bequem, gleich die molekularen Größen einzuführen. Die Beziehung (1) besteht offenbar auch zwischen den spezifischen Magnetisierungen, welche sich auf die Masseneinheit beziehen. Sie ist noch richtig für die Magnetisierungsintensitäten (d. h. die magnetischen Momente pro Volumeneinheit) mit der Annäherung, welche der Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung entspricht.

T die absolute Temperatur,

RT zweimal die kinetische Energie für einen Freiheitsgrad des Moleküls,

R ist auch die Konstante der Gasgleichung $p \cdot v = R \cdot T$, auf die molekulare Masse bezogen. ($R = 83{,}155 \times 10^6$ Erg pro Grad), dann ist:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}} = \coth a - \frac{1}{a}, \qquad (1)$$

wo a eine Abkürzung ist für:

$$a = \frac{\sigma_{m0} \cdot H}{R \cdot T}. \qquad (2)$$

Die Beziehung (1) ist durch die Kurve der Fig. 1 dargestellt, deren Abszissen a für eine gegebene Temperatur T mit den Feldern H proportional sind. Diese Figur zeigt, daß die

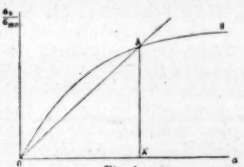


Fig. 1.

Magnetisierung zuerst mit dem Felde proportional, dann aber langsamer wächst, und daß sie für sehr intensive Felder der Grenze σ_{m0} zustrebt, einem Werte, den sie beim absoluten Nullpunkt für jedes beliebige Feld annehmen würde. Langevin hat gezeigt, daß für den Sauerstoff, das paramagnetische Gas, auf welches seine Theorie zunächst Anwendung findet, bei gewöhnlicher Temperatur die Abweichung von der Proportionalität erst in einem Felde von 100000 g beobachtbar wäre. Um so mehr sind die Magnetisierungen in der Nähe der Sättigung nicht erreichbar.

Entwickelt man den Ausdruck $\coth a - \frac{1}{a}$ in eine Reihe und behält nur das erste Glied bei, so wird die Gleichung (1)

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}} = \frac{a}{3} = \frac{\sigma_{m0} \cdot H}{3RT} \qquad (3)$$

oder, da $\sigma_m : H$ den molekularen Magnetisierungskoeffizienten χ_m bedeutet:

$$\chi_m = \frac{\sigma_{m0}^2}{3RT}. \qquad (4)$$

Dieser Koeffizient ist also der absoluten Temperatur proportional: Es ist dies das Curiesche Gesetz. Die molekulare Curiesche Konstante ist:

$$C_m = \chi_m \cdot T = \frac{\sigma_{m0}^2}{3R}. \qquad (5)$$

Das Curiesche Gesetz bestätigt sich in vielen Fällen. Diejenigen, in welchen es nicht zutrifft, verlangen eine besondere Behandlung. Dazu gehören, wie du Bois und Honda[1]) vor kurzem gezeigt haben, die meisten Elemente.

§ 2. Das molekulare Feld. Die Langevinsche kinetische Theorie ist für den Paramagnetismus, was die Theorie von Daniel Bernoulli für die Kompressibilität der idealen Gase. Van der Waals hat diese letztere auf die Fluida im allgemeinen ausgedehnt durch eine Hypothese über die Wechselwirkungen der bis dahin unabhängigen Moleküle. Diese Hypothese wird eingeführt durch den inneren Druck, welcher, dem äußeren Drucke hinzugefügt, die große Dichte der Flüssigkeiten mit Hilfe der Eigenschaften der Gase erklärt. In ähnlicher Weise habe ich ein molekulares Feld eingeführt, welches, dem äußeren Felde hinzugefügt, mit Hilfe der Gesetze des Paramagnetismus die starke Magnetisierung der ferromagnetischen Körper erklärt:

Ich nehme an, daß die Wirkung der Gesamtheit der Moleküle auf eins unter ihnen äquivalent ist mit einem homogenen magnetischen[2]) Felde, welches der Intensität der Magnetisierung proportional und ihr parallel gerichtet ist. Dieses molekulare Feld ist also definiert durch:

$$H_m = N \cdot I, \qquad (6)$$

wo N eine Konstante und I die Intensität der Magnetisierung ist. Da diese letztere Größe das magnetische Moment pro Volumeinheit ist, kann man auch schreiben, indem man mit m das Molekulargewicht und mit D die Dichte bezeichnet:

$$H_m = N \frac{D}{m} \sigma_m. \qquad (7)$$

Die Moleküle, welche in wirksamer Weise zu diesem Felde beitragen, sind im Inneren einer Wirkungssphäre enthalten.

Ich habe außerdem angenommen, daß allein diese durch die Gleichung (6) ausgedrückten Wechselwirkungen bei der Rotation der Moleküle eine Rolle spielen, oder, mit anderen Worten, daß diese Moleküle, abgesehen vom molekularen Felde, in einem magnetischen Metalle ebenso frei drehbar sind wie in

1) du Bois und Honda, Proc. Acad. Amsterdam **12**, S. 596, 1910; Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910.

2) Es ist vorderhand bequem, sich die Wechselwirkungen der Moleküle als magnetische Kräfte vorzustellen. Aber dies ist durchaus nicht notwendig. Die Natur der Kräfte ist ganz unbestimmt. Es muß nur die potentielle Energie der Rotation dieselbe sein wie die, welche durch die Gleichung (6) ausgedrückt ist. Ich werde in einer nächsten Arbeit zeigen, warum diese Kräfte keine magnetischen sein können, und was man bis jetzt über ihre Natur aussagen kann.

einem idealen Gase. Dieser negative Teil scheint besonders gewagt, er kann nur durch den Erfolg gerechtfertigt werden. Die potentielle Energie der Translation der Moleküle ist nicht Gegenstand einer besonderen Hypothese.

§ 3. Spontane Magnetisierung. Nehmen wir zuerst an, daß das molekulare Feld allein vorhanden ist, und zeigen wir, daß die ferromagnetischen Substanzen in Abwesenheit eines äußeren Feldes eine endliche Magnetisierung annehmen können. Wenn das äußere Feld H_a gleich Null ist, und daher das Gesamtfeld sich auf das durch Gleichung (7) gegebene, molekulare Feld H_m reduziert, wird die Gleichung (2)

$$a = \frac{\sigma_{m0} N D}{m R T} \sigma_m \qquad (8)$$

eine Beziehung, welche, für einen bestimmten Wert der Temperatur, durch die Gerade OA in der Fig. 1 dargestellt ist. In Verbindung mit

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}} = \coth a - \frac{1}{a} \qquad (1)$$

gibt sie mit Hilfe der Variabeln a die Wertesysteme von σ_m und T, welche den Bedingungen entsprechen.

Diese Lösung ist graphisch gegeben durch die Schnittpunkte der Geraden und der Kurve in Fig. 1. Das System $\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}} = 0$, $a = 0$ und daher $H = 0$ entspricht nicht einem stabilen Zustand. Dies ist dagegen der Fall für den durch den Punkt A dargestellten Zustand. In der Tat nehmen wir an, daß man durch ein direktes Eingreifen die Orientierung der Moleküle etwas ändere, so daß $\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}}$ einen Wert etwas kleiner als AA' annehme. Der durch die Gerade gegebene Wert von a wird dann etwas größer sein als derjenige, den die Kurve verlangt. Diese Werte von a sind aber dem molekularen Felde und demjenigen, welches der Langevinschen Formel entspricht, proportional. Das erstere überwiegt über das letztere, und die Magnetisierung wird wachsen, bis sie AA' wieder erreicht. Ebenso wird eine Magnetisierung etwas größer als AA' bestrebt sein, zu diesem Werte zurückzukehren.

Wir werden also veranlaßt, uns mit einer spontanen Magnetisierung vertraut zu machen, während das Experiment uns die Magnetisierung nur als Folge eines gegenwärtigen oder früheren magnetischen Feldes kennen lehrt. Dieser neue Gesichtspunkt hat aber nichts Befremdendes: kann doch eine Flüssigkeit mit ihrer großen Dichte unter dem äußeren Druck Null, d. h. unter dem alleinigen inneren Drucke, bestehen. Es bleibt noch einzusehen, warum in einem Stück Stahl oder Eisen im neutralen Zustand diese Magnetisierung unseren Sinnen entgeht. In dem, was wir bis jetzt gesagt haben, bestimmt nichts die Richtung, in welcher sich die spontane Magnetisierung ausbilden wird. Dem Zufall überlassen, wird sie in jedem einigermaßen ausgedehnten Teile der Materie alle möglichen Richtungen annehmen und die Substanz durch Kompensation neutral erscheinen lassen.

Der Zufall greift hier ein durch den Mechanismus der konfusen Kristallisation der festen Körper. Sagen wir nur, um abzukürzen, daß die Theorie ohne Schwierigkeit in einer Weise sich verallgemeinern läßt, welche den Eigenschaften eines einzelnen ferromagnetischen Kristalls gerecht wird, und die Synthese derjenigen der kristallinischen, scheinbar isotropen Substanzen gestattet[1]).

Die Rolle des äußeren Feldes ist also nicht, die Magnetisierung hervorzurufen, sondern sie der Beobachtung zugänglich zu machen. Man wird die spontane Magnetisierung in ihrer wahren Größe nur beobachten können, nachdem man sie in allen Teilen der Substanz parallel gerichtet haben wird, und dazu ist ein sehr starkes Feld notwendig. Die spontane Magnetisierung ist die Sättigungsintensität bei der betrachteten Temperatur.

Die relativen Sättigungsintensitäten, von denen wir hier reden, sind nicht zu verwechseln mit der absoluten Langevinschen Sättigung. Diese Bezeichnungen bedeuten dasselbe nur beim absoluten Nullpunkt.

Es ist also kein wesentlicher Unterschied zwischen einem magnetisierten und einem stark magnetisierbaren Körper. Beide sind bis zur Sättigung magnetisiert, nur ist in dem ersteren die Magnetisierung überall parallel gerichtet, in dem letzteren ungeordnet.

Prinzipiell ist allerdings zu bemerken, daß das sich zum molekularen Felde addierende äußere Feld nicht nur die Richtung, sondern auch die Größe der Magnetisierung ändern muß. Nur sind die Felder, die notwendig sind, um den Punkt, der den magnetischen Zustand auf der Langevinschen Kurve charakterisiert, in bemerkbarer Weise zu verschieben, so außerordentlich groß, das in der Regel von dieser Wirkung abgesehen werden kann. Dies wird nur aufhören, der Fall zu sein, wenn man sich der Temperatur des Verlustes der spontanen Magnetisierung nähert, von der weiter unten die Rede sein soll.

§ 4. Die spontane Magnetisierung in

1) Siehe auch P. Weiss, Journ. d. Phys. (4) **6**, 667, 1907; diese Zeitschr. **8**, 362, 1908.

Abhängigkeit von der Temperatur. Wenn die Temperatur steigt, wird die Gerade OA steiler, und infolgedessen nimmt die Magnetisierung ab. Sie wird gleich Null bei der Temperatur Θ, bei welcher die Gerade die Kurve im Punkte berührt. Θ ist die absolute Temperatur des Verlustes der spontanen Magnetisierung, für welche die Bezeichnung Curiescher Punkt schon eingeführt worden ist[1]). Diese Temperatur ist nicht ohne eine entfernte Analogie mit der kritischen Temperatur der Kompressibilität der Fluida.

Um Θ aus den Bestimmungsstücken des Problems zu berechnen, bemerken wir, daß, wenn T sich Θ nähert, $\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}}$ und a sich gleichzeitig Null nähern in dem Verhältnis, gegeben durch:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}} = \frac{a}{3}, \tag{3}$$

was in die Gleichung (8) eingeführt gibt:

$$1 = \frac{\sigma_{m0}^2 \cdot N \cdot D}{3m \cdot R \cdot \Theta}, \tag{9}$$

woraus:

$$\Theta = \frac{\sigma_{m0}^2 \cdot N \cdot D}{3m \cdot R}. \tag{10}$$

Mittels der Gleichung (5) kann man in (10) die Curiesche Konstante einführen, die die Substanz haben würde, wenn sie durch Aufhebung des molekularen Feldes paramagnetisch geworden wäre:

$$\Theta = \frac{C_m}{m} N \cdot D, \tag{11}$$

welche Gleichung wird, mit der auf die Masseneinheit bezogenen Curieschen Konstante C an Stelle der molekularen Konstante:

$$\Theta = C \cdot N \cdot D. \tag{12}$$

Die Bedeutung dieser Gleichung liegt darin, daß sie die Konstante N des molekularen Feldes durch direkt beobachtbare Größen ausdrückt. Wir werden in der Tat bald sehen, wie man C für eine ferromagnetische Substanz bestimmt.

§ 5. Magnetische korrespondierende Zustände. Wenn man (8) durch (9) dividiert und damit (1) verbindet, erhält man die zwei Gleichungen, welche das Gesetz der Variation der spontanen Magnetisierung in Funktion der Temperatur vermittels der Hilfsvariabeln a ausdrücken, in folgender Form:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}} = \coth a - \frac{1}{a}, \tag{1}$$

$$\frac{T}{\Theta} = \frac{3}{a} \frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}}. \tag{13}$$

Dieses Gesetz ist also dasselbe für alle Körper, wenn man sie in korrespondierenden, durch die Werte von $\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}}$ und $\frac{T}{\Theta}$ charakterisierten Zuständen vergleicht.

§ 6. Experimentelle Prüfungen. In der Fig. 2 sind außer der voll ausgezogenen theoretischen Kurve die für Magnetit gemessenen Punkte dargestellt[1]). In dem größten Teile des Intervalls zwischen dem absoluten Nullpunkt und dem Curieschen Punkt deckt sich das Experiment vollständig mit der Theorie. Eine größere Abweichung ist bemerkbar bei den zwei tiefsten Temperaturen, denjenigen des Kohlen-

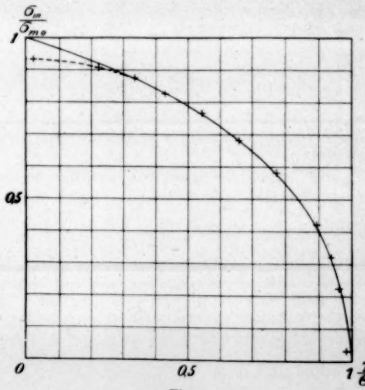


Fig. 2.

säureschnees und des flüssigen Wasserstoffs. Für das Pyrrhotin hat man ebenso, nach noch nicht veröffentlichten Versuchen, eine sehr befriedigende Übereinstimmung in dem Teile des Intervalls, in welchem die Erforschung, ohne von Zustandsänderungen herrührenden Komplikationen, die hier leicht zu erkennen sind, hat durchgeführt werden können. Die Legierung Fe_2Ni befolgt genau die Theorie von o bis Θ. Dagegen hat die theoretische Kurve mit den für Eisen, Nickel, Kobalt gefundenen nur eine grobe allgemeine Ähnlichkeit. Die Magnetisierung wächst bei abnehmenden Temperaturen weniger rasch wie nach der Theorie in einem viel ausgedehnteren Intervall wie beim Magnetit.

1) P. Weiss und H. Kamerlingh Onnes, Comm. phys. Labor. Leiden **114**. 3, 1910.

1) Nach vorläufigen Messungen. Eine genauere Untersuchung, welche eine Erforschung der Nachbarschaft des Curieschen Punktes mit umfassen wird, ist in Gang für diese Substanz und für die ferromagnetischen Metalle.

§ 7. Die Magnetisierung der ferromagnetischen Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Felde. Nehmen wir an, das äußere Feld H_a sei von Null verschieden. Das auf die Substanz wirkende Gesamtfeld ist dann:

$$H = H_a + NI. \tag{14}$$

Es sei der Wert von $\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}}$ gegeben und damit durch Gleichung (1) derjenige von a. Es sei T die dieser Magnetisierung in Abwesenheit eines äußeren Feldes entsprechende Temperatur, T' diejenige, die ihr entspricht, wenn das äußere Feld gleich H_a ist. Die Gleichung (8) kann geschrieben werden:

$$a\,RT = \mathfrak{S}_{m0} \cdot \sigma_m \cdot N \cdot \frac{D}{m}, \tag{8}$$

und in analoger Weise gibt (14) mit (2):

$$a\,RT' = \sigma_{m0} \cdot H_a + \sigma_{m0}\sigma_m \cdot N \cdot \frac{D}{m}, \tag{15}$$

und daher:

$$a\,R(T' - T) = \sigma_{m0} H_a. \tag{16}$$

Durch diese Gleichung ist die Aufgabe gelöst. Es ist die Temperatur, die man beobachtet hätte, wenn die Magnetisierung spontan wäre, um einen Betrag $T' - T$ zu korrigieren, der mit H_a direkt und mit a umgekehrt proportional ist.

Wenn die Magnetisierung sehr schwach ist, nähert sich T dem Werte von Θ und:

$$a = 3\frac{\sigma_m}{\sigma_{m0}}, \tag{3}$$

woraus:

$$\frac{\sigma_m}{H_a}(T' - \Theta) = \frac{\sigma_{m0}^2}{3R} = C_m$$

wegen (5), oder, wenn man den molekularen Magnetisierungskoeffizienten bei der Temperatur T mit $\chi_m = \frac{\sigma_m}{H_a}$ bezeichnet:

$$\chi_m(T' - \Theta) = C_m. \tag{17}$$

Also, während man für einen rein paramagnetischen Körper die Curiesche Konstante bildet, indem man den Magnetisierungskoeffizienten mit der absoluten Temperatur multipliziert, erhält man diese Konstante für einen ferromagnetischen Körper, indem man einen oberhalb des Curieschen Punktes gemessenen Magnetisierungskoeffizienten multipliziert mit dem Überschuß der Temperatur der Beobachtung über diejenige des Curieschen Punktes.

Diese Beziehung ist noch von Interesse, weil die lineare Variation von $1/\chi_m$ in Funktion der Temperatur eine sehr einfache und präzise Methode liefert, die Theorie der Prüfung durch das Experiment zu unterwerfen. Ich habe früher schon die sehr befriedigenden Bestätigungen angegeben, die enthalten sind in den Beobachtungen von Curie, welcher in Ermangelung einer Theorie dieses Gesetz nicht erblickt hatte. Zahlreichere und präzisere Bestätigungen sind in einer neueren Arbeit[1]) enthalten. Es findet sich unter den untersuchten ferromagnetischen Substanzen keine Ausnahme zu dem Gesetz. Beim Nickel ist die lineare Variation von $1/\chi_m$ in einem Intervall von mehreren hundert Graden beobachtet worden. Für andere Körper hat man mehrere Geraden, von denen jede einem besonderen Zustand der Substanz entspricht. Ausnahmsweise stoßen diese vermittelst einer Übergangsregion von einiger Ausdehnung aneinander. Häufiger beobachtet man einen Knick (Diskontinuität der ersten Ableitung), einige Male auch eine Diskontinuität der Größe χ_m selbst.

§ 8. Nomenklatur. Osmond hat das stark magnetische Eisen als α-Eisen bezeichnet. Er unterscheidet hiervon das β-Eisen, dessen Bereich an der oberen Grenze desjenigen des α-Eisens anfängt, und bis zur ersten Diskontinuität des Magnetisierungskoeffizienten bei 920° sich ausdehnt, wo das Eisen in den γ-Zustand übergeht. Bei 1395° trifft man eine zweite Diskontinuität des Magnetisierungskoeffizienten an. Es scheint angezeigt, die Osmondsche Nomenklatur fortzusetzen, indem man das Eisen oberhalb dieser Temperatur als δ-Eisen bezeichnet.

Man hat vielfach die Bezeichnung α auf andere Metalle ausgedehnt, indem man ihr dieselbe Bedeutung beilegte. Ich hatte gedacht, daß man zweckmäßig mit β den Zustand der verschiedenen Metalle bezeichnen könnte, in welchem das äußere Feld durch das molekulare Feld unterstützt wird, in dem Sinne der Formel (17), und mit γ den rein paramagnetischen Zustand, wenn er existiert, und habe mich in früheren Arbeiten so ausgedrückt.

Aber das geht nicht ohne einige Unzuträglichkeiten: die neueren Versuche haben gezeigt, daß das γ-Eisen nicht rein paramagnetisch ist. Man hat auch die Buchstaben α, β, γ schon gebraucht, um die aufeinanderfolgenden Zustände eines Körpers in der Reihenfolge der wachsenden Temperaturen und ohne Beziehung zu seinen magnetischen Eigenschaften zu bezeichnen.

Es scheint daher besser, die Osmondsche Bezeichnung für das Eisen und seine Legierungen, wo die Kontinuität jede Zweideutigkeit ausschließt, aufzubewahren, und für die ferromagnetischen Metalle zu unterscheiden:

1. den spontanen Ferromagnetismus,

1) P. Weiss und G. Foëx, Archives des Sc. phys. et nat. (4) **31**, 4 u. 89, 1911.

vom absoluten Nullpunkt bis zum Curieschen Punkt,

2. den durch das äußere Feld hervorgerufenen Ferromagnetismus, oder einfacher den bedingten Ferromagnetismus, im Sinne der Formel (17),

3. den reinen Paramagnetismus, oder einfacher den Paramagnetismus, bei welchem der Magnetisierungskoeffizient der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist.

Es bleiben außerhalb dieses Rahmens die von du Bois und Honda beobachteten Fälle des schwachen Magnetismus, wo der Magnetisierungskoeffizient konstant ist oder mit der Temperatur wächst. Für diese wird sich eine geeignete Bezeichnung finden, wenn ihre Natur bekannt sein wird.

§ 9. Spezifische Wärme und molekulares Feld. Die Hypothese des molekularen Feldes hat gestattet, die wahre Natur der thermischen Anomalie beim Curieschen Punkt zu erkennen und ihre Größe zu berechnen. Die bei dieser Temperatur sichtbare Unregelmäßigkeit in den Abkühlungskurven ist nicht hervorgerufen, wie man es gedacht hatte, durch die Entwickelung einer Umwandlungswärme bei dieser Temperatur, sondern durch eine Diskontinuität (eine plötzliche Zunahme) der wahren spezifischen Wärme.

Um die spezifische Wärme eines magnetischen Körpers zu erhalten, muß man nämlich zu dem, was die spezifische Wärme wäre, wenn der Körper unmagnetisch wäre, ein Glied hinzufügen:

$$C' = \frac{1}{J}\frac{dE}{dT}, \qquad (18)$$

wo J das Äquivalent und E die auf die Masseneinheit bezogene Magnetisierungsenergie,

$$E = -\frac{1}{2} H_m \sigma, \qquad (19)$$

H_m das molekulare Feld und σ die spezifische Magnetisierung bedeuten.

Dieses Glied kann also durch rein magnetische Versuche bestimmt werden. Es ist bei den tiefen Temperaturen sehr klein, wächst rasch in der Nachbarschaft von Θ und fällt plötzlich auf Null, wenn man diese Temperatur überschreitet. Die thermische Erscheinung besteht also in einer Entmagnetisierungswärme, welche in dem ganzen Intervall vom absoluten Nullpunkt bis Θ verbraucht wird und deren plötzliches Verschwinden die Diskontinuität hervorbringt.

Ohne in das Detail einzutreten[1]), gebe ich hier eine Tabelle der magnetisch und kalorimetrisch bestimmten Diskontinuitäten der spezifischen Wärmen und Curieschen Punkte.

Magnetisch:	Kalorimetrisch:
Eisen	
$C_\Theta' = 0{,}136$	$C_\Theta' = 0{,}112$
$\Theta = 753^0 + 273^0$	$\Theta = 758^0 + 273^0$
Nickel	
$C_\Theta' = 0{,}025$	$C_\Theta' = 0{,}027$
$\Theta = 376^0 + 273^0$	$\Theta = 376^0 + 273^0$
Magnetit	
$C_\Theta' = 0{,}048$	$C_\Theta' = 0{,}050$
$\Theta = 588^0 + 273^0$	$\Theta = 580^0 + 273^0$

1) Siehe P. Weiss und P. N. Beck, Journ. d. Phys. (4) 7. 249, 1908.

Das Magneton.

§ 10. Über die Unzulänglichkeit der Theorie und die Notwendigkeit, sie zu verallgemeinern. Es ist sehr bemerkenswert, daß neben den frappanten Bestätigungen, die ich angegeben habe, es Eigenschaften gibt, die es unmöglich ist, mit der Theorie in ihrer gegenwärtigen Form in Einklang zu bringen. Die ausgesprochenste dieser Divergenzen findet sich bei der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsintensität von Eisen, Nickel und Kobalt, welche, weit entfernt, dem Gesetze der korrespondierenden Zustände zu gehorchen, für jede dieser Substanzen einen individuellen Verlauf hat[1]).

Da aber die Theorie gewiß einen großen Bruchteil von Wahrheit enthält, scheint es angezeigt, sie zu verbessern suchen, indem man in dem einen oder anderen Punkte auf die extreme Einfachheit der Grundlagen verzichtet. Diese sind an drei Konstanten geknüpft, von denen zwei, das magnetische Moment des Moleküls und der Molekularmasse der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus angehören und das Molekül selbst beschreiben. Die dritte ist die Konstante N des molekularen Feldes, welche die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ausdrückt. Ich habe zuerst N durch eine Funktion der Temperatur und der Magnetisierung ersetzen wollen, das Resultat war aber wenig befriedigend. Es wäre übrigens sonderbar, wenn diese Größe für einige Körper in bemerkenswerter Weise konstant, für andere sehr veränderlich wäre, und z. B. sich mit der Potenz 2,5 der absoluten Temperatur änderte, wie es für Nickel der Fall zu sein schien. Auch zeigen die Eigenschaften oberhalb des Curieschen Punktes, daß, wenn das molekulare Feld durch eine Kurve und nicht durch eine Gerade in Funktion der Intensität der Magnetisierung dargestellt ist, mindestens die Neigung der Tangente

1) P. Weiss und Kamerlingh Onnes, loc. cit., S. 3 u. 4 und Fig. 1.

an diese Kurve am Koordinatenursprung von der Temperatur unabhängig ist.

Es war also auf einer anderen Seite zu suchen. Die plötzlichen Richtungsänderungen der Geraden, welche oberhalb des Curieschen Punktes $1/\lambda$ in Funktion der Temperatur darstellen, namentlich in den Versuchen über Magnetit[1]), legen die Idee von Zustandsänderungen nahe. Diese Zustandsänderungen werden das Molekül selbst affizieren. Wenn sie in Polymerisationen bestehen, wird sich die Masse des Moleküls ändern. Man kann aber auch annehmen, daß das magnetische Moment sich ändert. Werden doch durch die chemische Verbindung paramagnetische Substanzen diamagnetisch und hat das Eisen, z. B. im Magnetit, nicht dasselbe Moment wie im reinen Metall. Nichtsdestoweniger schien mir zuerst die Änderung der Masse die plausiblere; und als Kamerlingh Onnes und ich[2]) es unternahmen, die magnetischen Momente der Moleküle durch die Sättigungsintensität im flüssigen Wasserstoff sehr genau zu bestimmen, war es in der Absicht, eine wegen ihrer wenigstens relativen Unveränderlichkeit besonders fundamentale Größe zu erreichen. Auch dachten wir, daß, wenn das Experiment ergeben würde, daß die molekularen Sättigungsintensitäten der drei Metalle in einfachen rationalen Verhältnissen untereinander sind, dieser fundamentale Charakter und gleichzeitig die Existenz eines und desselben, eine ganze Zahl mal in jedem Atom vorhandenen Mechanismus des magnetischen Momentes bewiesen sein würde.

§ 11. Die Messungen bei sehr tiefen Temperaturen. Die magnetischen Momente des Grammatoms, bezw. $^1/_2$ des Grammoleküls, die Kamerlingh Onnes und ich als Resultate unserer Messungen angegeben haben, sind:

Nickel	3,381
Kobalt	9,650
Eisen	12,410
Magnetit	7,417

aus welchen wir die Abwesenheit von einfachen rationalen Verhältnissen folgern zu können glaubten. Wir hatten allerdings bemerkt, daß die Zahlen für Nickel und Eisen sich verhalten wie 3 : 11. Wenn wir, anstatt den Vergleich auf den rohen Messungen anzustellen, die endgültigen Werte nach allen Korrektionen benutzt hätten, wäre uns vielleicht die außerordentliche Genauigkeit aufgefallen, mit welcher dieses Verhältnis auftritt.

Für das Kobalt ist schon die Messung der Sättigungsintensität bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwierig wegen der außerordentlichen magnetischen Härte dieser Substanz. Die Messung bei tiefer Temperatur konnte überhaupt nicht ausgeführt werden, und die oben mitgeteilte Zahl beruht auf einer bloßen Schätzung, nach Analogie mit den anderen Metallen, der relativen Vergrößerung der Magnetisierung zwischen der gewöhnlichen Temperatur und derjenigen des flüssigen Wasserstoffs.

Beim Magnetit sind auch besondere Schwierigkeiten wahrscheinlich magnetokristallinischen Ursprungs aufgetreten, welche in unserer Arbeit verzeichnet sind und die Genauigkeit obiger Zahl fraglich erscheinen lassen.

Diese Lücke ist, was Kobalt betrifft, ausgefüllt worden durch eine noch unveröffentlichte Arbeit von O. Bloch, den ich gebeten habe, die Nickel-Kobaltlegierungen von 10 zu 10 Proz. einer systematischen Erforschung zu unterwerfen. Es ist leicht, die absolute Sättigungsintensität der nickelreicheren Legierungen bis 70 Proz. Kobalt zu bestimmen, ohne daß es nötig wäre, zu tieferen Temperaturen zu greifen, als die der flüssigen Luft. Über 70 Proz. zeigt sich die magnetische Härte, infolge welcher die Sättigung nicht mehr erreichbar ist. Für diese Legierungen von Null bis 70 Proz. Kobalt ist der Verlauf der absoluten Sättigungsintensität in Funktion des Gehaltes linear, dem Mischungsgesetz entsprechend. Durch Verlängerung der Geraden bis 100 Proz. erhält man die absolute Sättigungsintensität des reinen Metalls mit einer bedeutend größeren Sicherheit wie durch die früheren Versuche. O. Bloch findet für das Moment des Grammatoms Kobalt 10,042.

§ 12. Größe des Magnetons. Dem Beweise, der aus den folgenden Paragraphen hervorgehen wird, vorausgreifend, werde ich jetzt aus den Versuchen bei tiefen Temperaturen den numerischen Wert des gemeinsamen Maßes der Atommomente bestimmen. Kamerlingh Onnes und ich haben in der oben angeführten Arbeit erkannt, daß an den mitgeteilten Zahlen eine Korrektur wegen der thermischen Ausdehnung anzubringen ist, aber da die Ausdehnungskoeffizienten bei tiefen Temperaturen nicht bekannt sind, hatten wir sie unterlassen. Man kann sie roh schätzen auf — 4 Promille. Mit dieser Korrektur, die das Verhältnis nicht ändert, findet man:

für Eisen . .	12,360 : 11 = 1123,6
für Nickel . .	3,370 : 3 = 1123,3
	Mittel 1123,5

Ich nenne dieses gemeinsame Maß der Atommomente das Grammagneton. Ich schätze, daß es bis auf 2 oder 3 Promille bekannt ist.

Dieser Wert ist in dem von O. Bloch bestimmten Moment des Grammatoms Kobalt

1) Siehe weiter unten Fig. 3.
2) P. Weiss und Kamerlingh Onnes, loc. cit.

8,94 mal enthalten. Es ergibt sich also mit einer befriedigenden Genauigkeit für Kobalt die ganze Zahl 9.

Dividiert man das Grammagneton durch die Anzahl Atome in dem Grammatom, d. i. die Avogadrosche Zahl, welche nach Perrin $68{,}5 \times 10^{22}$ ist, so erhält man:

$$16{,}40 \times 10^{-22}$$

für das Moment des Elementarmagnetes, des Magneton selbst.

§ 13. Die Versuche über Magnetit oberhalb des Curieschen Punktes. In Fig. 3 hat man als Abszissen die Temperaturen

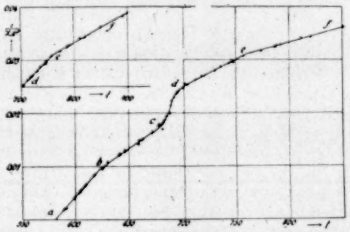


Fig. 3.

und als Ordinaten die reziproken Werte der Magnetisierungskoeffizienten aufgetragen[1]). Die beobachteten Punkte liegen sichtbar auf den vier Geraden *ab*, *be*, *de*, *ef*, von denen die zwei letzten jede in zwei verschiedenen Maßstäben dargestellt worden sind. Man kann den Versuchen von Curie zwischen 900° und 1350° eine fünfte entnehmen, welche durch den absoluten Nullpunkt hindurchgeht und in die Figur nicht eingetragen worden ist.

Diese fünf Geraden stellen fünf verschiedene Zustände der Substanz dar, für deren jeden die Kotangente des Neigungswinkels gegen die Abszissenachse die Curiesche Konstante gibt (Gleichung (17)). Diese graphische Bestimmung ist mit denselben Beobachtungen von beiden Beobachtern auf verschiedenen Zeichnungen durchgeführt worden. Ich gebe in den folgenden Tabellen die Zahlen beider Beobachter, um ein Urteil über den immerhin nicht sehr hohen Grad der Annäherung dieser Operation zu gestatten.

Bei der Hypothese der Polymerisation, die zunächst plausibler schien, ändert sich das Molekulargewicht, während das magnetische Moment der Atome, und mit ihm die Sättigungsintensität pro Masseneinheit, unverändert bleibt. Die Formel:

$$C_m = \frac{\sigma_{m0}^2}{3R}, \qquad (5)$$

die man auch mit den auf die Masseneinheit bezogenen Größen schreiben kann:

$$C = m\frac{\sigma_0^2}{3R}, \qquad (5 \text{ bis})$$

wo m die Molekularmasse bedeutet, zeigt, daß diese letztere Größe mit der Curieschen Konstante proportional ist. In der folgenden Tabelle habe ich unter m die relativen Werte dieser Molekularmassen eingetragen, indem die erste willkürlich gleich 1 gesetzt wurde.

Intervall	F.		W.	
	C	m	C	m
591°—622°	0,00444	1	0,00445	1
622°—680°	0,00682	1,532	0,00663	1,49
710°—770°	0,0105	2,36	0,01025	2,30
770°—900°	0,0180	4,05	0,01776	4,00
>900°(Curie)	0,028	6,32	0,028	6,32

Man müßte also im Widerspruch mit dem aus der Chemie wohlbekannten Tatbestand annehmen, daß die Polymerisation mit steigender Temperatur zunimmt. Außerdem ist es unmöglich, diese Molekularmassen durch die ganzen Vielfachen einer und derselben Größe darzustellen, ohne zu großen Zahlen zu greifen, welche an sich ziemlich unwahrscheinlich sind, und deren Übereinstimmung mit den Versuchsdaten jeder Beweiskraft entbehren würde. Diese Schwierigkeiten könnten nur größer werden, wenn man, vom beobachteten Werte von σ_{m0} ausgehend, mit Gleichung (5) nicht die Verhältnisse, sondern die Molekularmassen selbst bestimmen wollte. Aber diese letzte Rechnung kann beim gegenwärtigen Stand der Kenntnisse über Magnetit, wo die absoluten Werte zu unsicher sind, nicht mit Nutzen gemacht werden.

Nimmt man dagegen, der zweiten der obigen Hypothesen entsprechend, an, daß die Molekularmasse unveränderlich bleibt, so zeigen die Gleichungen (5) und (5 bis), daß die absoluten Sättigungsintensitäten den Quadratwurzeln der Curieschen Konstanten proportional sind, und man erhält die in folgender Tabelle eingetragenen Werte:

Intervall	F.		W.		Einfache Verhältnisse
	C	σ_0	C	σ_0	
581°—622°	0,00444	1	0,00445	1	1
622°—680°	0,0682	1,238	0,00663	1,22	1,25
710°—770°	0,0105	1,535	0,01025	1,513	1,5
770°—900°	0,0180	2,013	0,01776	1,995	2
>900°(Curie)	0,028	2,515	0,028	2,515	2,5

Man erkennt ohne Mühe, daß die Werte von σ_0 sich mit dem Genauigkeitsgrad der Ver-

1) P. Weiss und G. Foëx, loc. cit.

suche untereinander verhalten wie die Zahlen der letzten Kolonne oder wie 4 : 5 : 6 : 8 : 10. Die Abweichungen von diesen einfachen Verhältnissen sind kaum größer als diejenigen, die zwischen den durch die zwei unabhängigen graphischen Behandlungen gewonnenen Werten bestehen. Die in Fig. 3 eingezeichneten Geraden entsprechen den einfachen Verhältnissen und lassen keine systematische Abweichung von den beobachteten Punkten erkennen.

Man ist also dazu geführt, anzunehmen, daß bei gewissen Temperaturen das magnetische Moment des Magnetitmoleküls sich um einen Betrag ändert, welcher gleich ist einmal, oder zweimal, dem vierten Teil des kleinsten Wertes, den es in dieser Versuchsreihe hat. Dieses Moment nimmt bei wachsender Temperatur zu. Zwischen dem ersten und dem zweiten, dem dritten und dem vierten Zustand findet die Änderung mit einer Plötzlichkeit statt, welche an das Schmelzen eines reinen Körpers erinnert, zwischen dem zweiten und dem dritten Zustand dagegen findet sich eine Übergangsregion *cd*.

Es ist schwierig, den Genauigkeitsgrad dieser Versuche über Magnetit zu schätzen. Wie er auch sei, so bleibt, daß bei dieser Gelegenheit zum ersten Male erkannt worden ist, daß das Molekül einer bestimmten Substanz verschiedene magnetische Momente annehmen kann, welche untereinander in rationalen Verhältnissen sind.

§ 14. Über die Bestimmung der molekularen Sättigungsintensität der gelösten paramagnetischen Substanzen. Eine sehr einfache Bemerkung gestattet, das erforschte Gebiet bedeutend zu erweitern und eine große Zahl von sonst unzugänglichen Molekularmomenten zu bestimmen. Die beiden Eigenschaften, auf welchen die Lösung des Problems der statistischen Dynamik beruht, sind das magnetische Moment des Moleküls und seine mittlere thermische Agitation. Wenn der Körper im thermischen Gleichgewicht sich befindet, gehören sie beide gleichsam jedem Molekül an. Jedes wird individuell mit seinem magnetischen Momente vom Felde beeinflußt, und widersteht mit seiner mittleren lebendigen Kraft der Orientierung, und dies in der gleichen Weise, ob die Nachbarmoleküle von der gleichen Art oder die Moleküle eines magnetisch indifferenten Lösungsmittels seien. Die Langevinsche Formel (1) und alle ihre Konsequenzen können also von einem paramagnetischen Gas auf eine paramagnetische Lösung übertragen werden. Namentlich bleibt die Gleichung

$$\sigma_{m0}^2 = 3RC_m \qquad (5)$$

gültig, welche die absolute molekulare Sättigungsintensität aus der Curieschen Konstante bestimmt. Es wird also genügen, den Magnetisierungskoeffizienten einer solchen Lösung bei einer beliebigen Temperatur zu messen. Durch Multiplikation mit der absoluten Temperatur erhält man die Curiesche Konstante und infolgedessen σ_{m0}.

Es ist hier notwendig, näher zu präzisieren, was man unter dem Molekül versteht. In dem von Langevin behandelten Falle des Sauerstoffs ist der Sinn dieses Ausdrucks nicht zweifelhaft. Es ist ein System von zwei Atomen, welche, der Größe der spezifischen Wärme entsprechend, an der thermischen Agitation mit fünf unabhängigen Veränderlichen, mit fünf Freiheitsgraden teilnimmt. Diese Veränderlichen sind die drei Translationskoordinaten des Schwerpunktes der zwei Atome und die zwei Rotationskoordinaten der Verbindungslinie der beiden Atome, welche auch aus Symmetriegründen die magnetische Achse des Systems ist.

Die Verbindung zwischen den beiden Atomen verhält sich wie ideal starr, sie absorbiert keine lebendige Kraft. Man könnte eine dritte Rotationskoordinate um die magnetische Achse hinzufügen. Tatsache ist, daß sie für das Sauerstoffmolekül, welches sich wie ein Stäbchen ohne Transversaldimensionen oder wie ein ideal glatter Rotationskörper verhält, keine Rolle spielt.

Nehmen wir aus dieser Beschreibung heraus, was effektiv in der Theorie des Paramagnetismus vorkommt, so gelangen wir zu folgender Definition: Das magnetische Molekül ist diejenige Menge der Substanz, deren magnetische Achse durch zwei Richtungskoordinaten festgelegt ist. Es kommt nicht darauf an, ob das Molekül einen dritten Freiheitsgrad der Rotation um diese Achse besitzt oder nicht. Es kann aus einem magnetischen Atom oder aus mehreren miteinander starr verbundenen magnetischen Atomen, und aus nichtmagnetischen Atomen bestehen. Ob diese letzteren starr oder durch Gelenke mit den magnetischen Atomen verbunden sind, ist gleichgültig. Aber wenn mehrere magnetische Atome durch Universalgelenke miteinander verbunden sind, so ist jedes als ein gesondertes Molekül zu betrachten. Wir nehmen im folgenden an, daß jedes Molekül nur ein magnetisches Atom enthält, d. h., daß, wo die chemische Formel mehrere angibt, sie untereinander artikuliert sind. Dies scheint in der Tat der gewöhnlichste Fall zu sein. In vereinzelten Fällen, wo wir eine von dieser verschiedene Annahme machen, wird es ausdrücklich gesagt werden.

§ 15. Die Pascalschen Versuche über die verdünnten Lösungen der paramagne-

tischen Salze. P. Pascal[1]) hat in einer bemerkenswerten Arbeit die schon von G. Wiedemann ausgesprochenen Ideen präzisiert und gezeigt, daß in den Salzen der magnetischen Metalle, und namentlich in den komplexen Salzen, die magnetischen und die durch die Reaktive gekennzeichneten chemischen Eigenschaften gleichzeitig sich abschwächen und verschwinden. Bei der Betrachtung der Pascalschen Resultate hat man den Eindruck, daß es sich nicht um eine kontinuierliche, sondern um eine stufenweise verlaufende Erscheinung handelt. Ebenso verteilen sich in den Messungen von Liebknecht und Wills[2]) die Magnetisierungskoeffizienten der Eisensalze im großen und ganzen in zwei Hauptgruppen. Die Pascalschen Versuche zeichnen sich aus durch den Reichtum an verschiedenen chemischen Typen. Sie bieten den Vorteil, an sehr verdünnten Lösungen ausgeführt worden zu sein. Dies zeigt sich daran, daß der Diamagnetismus des Wassers den Paramagnetismus der am stärksten magnetischen Eisensalze überwiegt. Außerdem sind die Substanzen sehr sorgfältig gereinigt worden.

Nebenbei habe ich andere von Pascal[3]) in einer zweiten Arbeit, Über den Diamagnetismus in den chemischen Verbindungen, erhaltene Resultate benutzt. Pascal hat gezeigt, daß in den meisten Fällen der molekulare Diamagnetismus einer Verbindung gleich ist der Summe der Diamagnetismen ihrer Atome. In gewissen Fällen ist dieses Additionsgesetz zu vervollständigen durch ein positives oder negatives Glied, welches den Diamagnetismus einer bestimmten Bindung der Atome darstellt. Dieses additive Glied bleibt konstant für alle Bindungen gleicher Art.

Es ist wahrscheinlich, daß die diamagnetischen Atome auch in den Verbindungen mit den magnetischen Atomen ihren Diamagnetismus beibehalten, und es ist angezeigt, durch eine entsprechende Korrektion die magnetische Erscheinung in ihrer Reinheit zu isolieren. Ich habe zu diesem Zwecke die folgenden atomischen und molekularen Koeffizienten benutzt, von denen diejenigen ohne ? Pascal entnommen sind.

$-10^6 \cdot \chi_a$		$-10^6 \cdot \chi_a$		$-10^6 \cdot \chi_m$	
H	3,05	*Fl*	12(?)	SO_4	38,5
C	6,25	*Cl*	21	NO_3	19,0
O	4,8	*Br*	32	NH_3	15,0
S	15,6	*J*	46,5	*CN*	11,25
Se	24	*Na*	4(?)	H_2O	13,5
Te	39	*K*	11(?)		
P	27,4	*Hg*	35		

1) Pascal, Ann. d. Chim. et Phys. (8) **16** 531, 1909.
2) Liebknecht u. Wills, Ann. d. Phys. **1**, 178, 1900.
3) Pascal, Ann. d. Chim. et Phys. (8) **19**, 5, 1910.

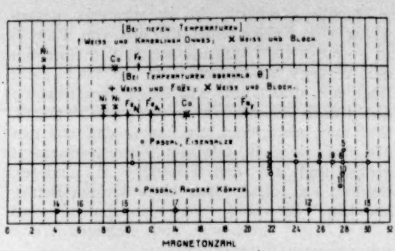
Es bleibt in dieser Korrektion die Unsicherheit, welche von der Unkenntnis der von der Natur der Bindungen abhängigen möglichen Glieder herrührt.

Es scheint, daß durch diese Korrektion die Resultate regelmäßiger werden, namentlich in den Fällen von schwachem Paramagnetismus, wo sie einen relativ größeren Wert annimmt. Ich habe es unterlassen, eine exaktere Rechtfertigung dieser Behandlungsweise zu suchen. Durch vollständiges Weglassen der Korrektion hätte sich am Endresultat nichts Wesentliches geändert.

Man kann sich fragen, ob nicht für die magnetischen Atome selbst die Korrektion für einen darunterliegenden Diamagnetismus vorzunehmen wäre, und, wenn man die Langevinschen Anschauungen über den Ursprung des Para- und Diamagnetismus teilt, ist dies selbstverständlich. Aber hier fehlen die nötigen Daten vollständig. Man wird sie sich durch neue, feinere Messungen verschaffen können, sei es, daß man sich auf die durch die ganzzahligen Verhältnisse ausgedrückten Eigenschaften stützt, die wir gerade daran sind, zu beweisen, sei es, daß man durch Untersuchung der thermischen Änderung die superponierten Para- und Diamagnetismen trennt[1]).

Der Diskussion vorgreifend, gebe ich hier die Fig. 4, welche sie zusammenfaßt. Sie enthält eine Skala, aus vertikalen Linien in gleichen Abständen bestehend, welche von 0 bis 32 numeriert sind und die ganzen Zahlen der Magnetonen darstellen. Die voll ausgezogenen Linien entsprechen den geraden, die strichpunktierten Linien den ungeraden Zahlen. Diese Skala ist mit Hilfe des obigen, aus dem Vergleich der absoluten Sättigungsintensität von Eisen und Nickel abgeleiteten Wertes des Magnetons gezeichnet worden. Die durch vertikale Pfeile bezeichneten Werte auf der ersten horizontalen Linie liegen daher nach Definition auf den Strichen. Die zwei von O. Bloch bei tiefen Temperaturen auf den Metallen selbst beobachteten Werte sind auf derselben Horizontalen durch schiefe Kreuze eingetragen worden. Auf der zweiten Horizontalen sind eine Reihe von absoluten Sättigungsintensitäten der Substanzen in den Zuständen des bedingten Ferromagnetismus oberhalb der Curieschen Punkte verzeichnet, die im § 19 besprochen werden sollen. Auf der dritten und vierten Horizontalen befinden sich die durch Kreise bezeichneten Resultate aus den Pascalschen Messungen, auf die sich auch die Legende unter der Figur bezieht.

1) Diese letztere Methode ist durch Frl. E. Feytis, welche sie anzuwenden beabsichtigt, ersonnen worden.



1. *K*- u. *Am*-Ferricyanid,
2. *Fe*- u. *Am*-Pyrophosphat,
3. *Fe*- u. *Am*-Citrat,
4. *Na*-Ferripyrophosphat,
5. *Na*-Ferrimetaphosphat,
6. Ferrichlorid,
7. Ferrisulfat,
8. *K*-Ferrometaphosphat,
9. *Na*-Ferrooxalat,
10. *Na*-Ferropyrophosphat,
11. Ferrosulfat,
12. Kobaltchlorid,
13. Manganosulfat,
14. *K*-Permanganat,
15. *Cu*-Sulfat,
16. *Cu*- u. *Am*-Sulfat,
17. Uranosulfat.

(für die nähere Beschreibung der Substanzen siehe Pascal, loc. cit.)

Fig. 4.

Die meisten dieser Punkte liegen auf den vertikalen Strichen oder in ihrer nächsten Nähe, so daß aus dieser Figur ebenso klar wie aus der folgenden Diskussion die Gesetzmäßigkeit der Molekularmomente hervorgeht.

Ich werde jetzt alle 27 paramagnetischen Salze besprechen, welche nach Streichung der vier Substanzen, welche keiner bestimmten chemischen Formel entsprechen, nämlich der Fehlingschen Flüssigkeit und dreier kolloidalen Eisenlösungen, die von Pascal untersuchte Serie ausmachen. In den folgenden Tabellen gebe ich den Pascal entlehnten molekularen Magnetisierungskoeffizienten χ_m, die absolute molekulare Sättigungsintensität σ_{m_0}, welche aus diesem Koeffizienten nach Korrektion des Einflusses der diamagnetischen Atome im Molekül berechnet ist. Ich stelle dann einander gegenüber die für diese verschiedenen Substanzen durch Division von σ_{m_0} durch 1123,5 berechnete Magnetonzahl n und die nächste ganze Zahl n'. Die Kolonne $n' - n$ zeigt, in welchem Maße die für n gefundenen Werte ganzzahlig sind, und die letzte Kolonne, welcher prozentuelle Versuchsfehler die Abweichungen erklären würde.

Ich fange mit den 11 Eisensalzen an (siehe untenstehende Tabelle).

Ausgenommen für die erste Substanz, wo sie 6 Proz. erreicht, ist die Korrektion des Diamagnetismus schwach, und meistens unter 1 Proz. geblieben. In allen Bestimmungen des Molekularmomentes aus der Curieschen Konstante wird wegen der Ausziehung der Quadratwurzel der relative Wert aller Versuchsfehler und damit auch die Unsicherheit dieser Korrektion auf die Hälfte reduziert.

Die Molekularmomente sind mit Ausnahme des ersten und des letzten in frappanter Weise ganze Vielfache des Magnetons. Es ist möglich, daß das erste wegen der größeren Korrektion des Diamagnetismus ungenauer ist. Das Ferrosulfat zeigt aus einem unbekannten Grunde eine ausnahmsweise große Abweichung von dem Werte von Liebknecht und Wills, deren Messungen mit derselben Einheit ausgeführt worden sind, wie diejenigen von Pascal (Wasser $\chi = -0{,}75 \cdot 10^{-6}$). Nach diesen Beobachtern gäbe das Ferrosulfat 27,05 Magnetonen.

Von allen früheren Kenntnissen abstrahierend werde ich von diesen Versuchen allein einen Wert des Magnetons ableiten. Die Werte von 2 und 3 einesteils, diejenigen von 5, 6, 10, 11 andernteils sind äußerst benachbart: ich bilde die Mittel. Es springt auf der Fig. 4 in die Augen, daß die fünf Werte (2, 3), 4, 8, (5, 6, 10, 11), 7 eine arithmetische Progression bilden. Ich berechne mit den kleinsten Quadraten die Differenz dieser Progression und finde 2256,5. Das mittlere Glied 29,200 durch diese Differenz dividiert gibt 12,95. Sie ist also mit dem Genauigkeitsgrad der Versuche 13mal in diesem Gliede enthalten, und die Null ist infolgedessen ein Glied der Progression. Ich benutze jetzt diese letztere Eigenschaft, um die Differenz genauer zu berechnen. Ich gebe allen Gliedern ein gleiches Gewicht und finde mit den kleinsten Quadraten 2244,2. Die Substanz 9 zeigt,

Nummer in Fig. 4	Substanzen	$\chi_m \cdot 10^6$	σ_{m_0}	$n = \frac{\sigma_{m_0}}{1123{,}5}$	n' ganze Zahl	$n' - n$	$100\frac{n' - n}{n'}$
1	*K*- u. *Am*-Ferricyanid . .	1730	11700	10,41	10	− 0,41	− 4,05
2	*Fe*- u. *Am*-Pyrophosphat .	7990	24600	21,89	22	+ 0,11	+ 0,5
3	*Fe*- u. *Am*-Citrat	8040	24680	21,96	22	+ 0,04	+ 0,16
4	*Na*-Ferripyrophosphat . .	9660	27100	24,04	24	− 0,04	− 0,15
5	*Na*-Ferrimetaphosphat . .	13000	31500	28,03	28	− 0,03	− 0,1
6	Ferrichlorid	13100	31390	27,93	28	+ 0,07	+ 0,25
7	Ferrisulfat	15200	33800	30,09	30	− 0,09	− 0,3
8	*K*-Ferrometaphosphat . .	11300	29200	25,99	26	+ 0,01	+ 0,05
9	*Na*-Ferrooxalat	12300	30480	27,11	27	− 0,11	− 0,47
10	*Na*-Ferropyrophosphat . .	13000	31370	27,91	28	+ 0,09	+ 0,32
11	Ferrosulfat	12900	31120	27,69	28	+ 0,31	+ 0,1

daß das gemeinsame Maß nur die Hälfte sein kann:

1122,1,

eine Zahl, welche nur um 1,3 Promille differiert von dem Werte:

1123,5,

der von den in Leiden an den Metallen selbst im flüssigen Wasserstoff ausgeführten Versuchen abgeleitet worden ist.

Diese Übereinstimmung ist bedeutend besser, als man nach der Präzision der Versuche erwarten könnte. Ich habe schon die Genauigkeit der Versuche an den Metallen auf 2 bis 3 Promille geschätzt. Es ist schwierig, gegenwärtig eine Fehlergrenze für den von Pascal zu $-0{,}75 \cdot 10^{-6}$ angenommenen Koeffizienten des Wassers anzugeben. Es ist noch nicht lange her, daß Curie für diesen Koeffizienten den 5 Proz. höheren Wert $-0{,}79 \cdot 10^{-6}$ angab. Will man aber nicht annehmen, daß aus den Metallen sich ein gewisses Elementarmoment ergibt, und aus den Lösungen ein anderes, welches von diesem um einen kleinen Betrag abweicht, so muß man annehmen, daß $-0{,}75 \cdot 10^{-6}$ nicht viel vom richtigen Werte entfernt ist.

Die Pascalschen Messungen über Salze anderer Elemente:

Nummer in Fig. 4	Substanzen	$\chi_m \cdot 10^6$	σ_{m_0}	$n = \frac{\sigma_{m_0}}{1123{,}5}$	n'	$n' - n$	$100\,\frac{n' - n}{n'}$
	Kobalt.						
12	Kobaltchlorid	10560	28180	25,08	25	−0,08	−0,32
—	*Co*- u. *Am*-Chlorid . . .	10590	28330	25,22	25	−0,22	−0,88
—	Pyrophosph. (Doppels.) . .	10260	27910	24,85	25	+0,15	+0,60
	Mangan.						
13	Manganosulfat	15000	33560	29,87	30	+0,13	+0,43
—	Pyrophosph. (Doppels.) . .	13380	31830	28,33	28	−0,33	−1,2
14	*K*-Permanganat	225	4620	4,11	4	−0,11	−2,7

Für vier der sechs in dieser Tabelle figurierenden Substanzen ist die Übereinstimmung befriedigend. Für die beiden anderen, das *Co*- und *Am*-Phosphat und das Manganpyrophosphat ist die Abweichung von der ganzen Zahl ziemlich stark, ohne daß der Versuchsfehler, welcher sie erklären würde, sehr groß wäre. Der sehr große Unterschied in den Magnetonzahlen des Manganosulfats und des Permanganats, zweier Substanzen von möglichst verschiedener chemischer Funktion, ist bemerkenswert. Für diese letzte Substanz ist die Bestätigung befriedigend trotz der ziemlich großen relativen Abweichung (letzte Kolonne). Dies rührt von der Kleinheit der Magnetonzahl her.

Nummer in Fig. 4	Substanzen	$\chi_m \cdot 10^6$	σ_{m_0}	$n = \frac{\sigma_{m_0}}{1123{,}5}$	n'	$n' - n$	$100\,\frac{n' - n}{n'}$
	Chrom.						
—	Violetter Alaun	6290	21850	19,45	19	−0,45	−2,4
—	Grüner Alaun	6160	21630	19,25	19	−0,25	−1,3
	Kupfer.						
15	Kupfersulfat	1570	10970	9,78	10	+0,22	+2,2
16	*Cu*- u. *Am*-Sulfat	504	6780	6,03	6	−0,03	−0,5
—	Sulfate glycériné	504	—	—	—	—	—

Die für die zwei Chromsalze gefundenen Werte sind keine ganzzahligen Vielfachen des Magnetons. Dagegen geben vier von Liebknecht und Wills gemessene Chromsalze, von denen die zwei ersten Alaune, 18,66, 19,16, 18,80, 19,08 Magnetonen, deren Mittel 18,92 ist. Es scheint daher, daß 19 in der Tat die richtige Zahl ist, und daß bei Pascal ein zufälliger Fehler die Genauigkeit etwas beeinträchtigt hat.

Für das Kupfersulfat ist die Übereinstimmung sehr mäßig. Liebknecht und Wills geben für vier Cuprisalze Magnetisierungskoeffizienten, aus welchen sich berechnet: 11,08, 10,98, 11,04, 10,98, d. h. 11 mit aller wünschbaren Genauigkeit. Für das sulfate glycériné von Pascal ist die Korrektion des Diamagnetismus in Ermangelung der Kenntnis der genauen Zusammensetzung der Lösung nicht gemacht worden. Aber da die rohe Zahl mit derjenigen des *Cu*- und *Am*-Sulfats übereinstimmt, kann man schätzen, daß sie beide mit der Theorie in Einklang sind.

Man trifft jetzt unter den von Pascal unter-

suchten Substanzen einen höchst bemerkenswerten Körper, das Kaliumquecksilberjodid K_2HgJ_4 an, der aus diamagnetischen Elementen bestehend selbst paramagnetisch ist. Hier kann man für alle Atome die Korrektion des Diamagnetismus ausführen. Man erhält, indem man wie oben rechnet:

$\chi_m \cdot 10^6$	Korrektion des Diamagnetismus	$\chi_m \cdot 10^6$ korrigiert	σ_{m_0}	n	n'	$n'-n$	$100\frac{n'-n}{n'}$
1084	K_2 $22 \cdot 10^{-6}$ . . . . . Hg 35 . . . . . . J_4 186	1327	9970	8,88	9	+0,12	+1,3

also eine ganze Zahl.

Nummer in Fig. 4	Substanzen	$\chi_m \cdot 10^6$	σ_{m_0}	$n=\frac{\sigma_{m_0}}{1123,5}$	n'	$n'-n$	$100\frac{n'-n}{n'}$
			Uran.				
17	$(SO_4)_2U$	3240	15,760	14,03	14	−0,03	−0,21
			Vanadium.				
—	VCl_2	1390	10350	9,21	9	−0,21	−0,23
—	$(SO_4)_2V_2O_3$	1150	9445	8,41	?		
—	VCl_4	622	7440	6,65	?		

Die Übereinstimmung ist für Uran ausgezeichnet, für die erste Vanadiumverbindung ist sie sehr mäßig. Sie ist besser mit der von du Bois nach Stephan Meyer gegebenen Zahl (Rapp. Congr. int. 1900), welche gibt $n=9{,}08$. Die zwei letzten Vanadiumverbindungen sind in direktem Widerspruch mit der Theorie.

Von den 27 von Pascal gemessenen Substanzen sind drei, nämlich das *K*- und *Am*-Ferrocyanid und die zwei letzten Vanadiumverbindungen im Widerspruch mit der Theorie. Die Übereinstimmung ist sehr mäßig, ohne daß, um die Abweichungen zu erklären, es nötig wäre, wesentlich über die von Pascal angegebene Grenze (2 Proz. auf χ_m, also 1 Proz. auf σ_m) hinausgehende Fehler vorauszusetzen, für das Ferrosulfat, das *Co*- und *Am*-Chlorid, das Manganpyrophosphat, die beiden Chromalaune, das Kupfersulfat und VCl_2. Es bleiben also 17 Substanzen, für welche die Übereinstimmung gut ist.

Man kann also die Existenz des Magnetons in *Fe, Co, Mn, Cu, Hg, U* als aus dieser Versuchsreihe bewiesen betrachten.

§ 16. Die Versuche von Liebknecht und Wills. Wir haben im Laufe der vorhergehenden Diskussion mehrmals Bezug genommen auf die von Liebknecht und Wills nach der sehr genauen von du Bois ersonnenen Methode der magnetisch indifferenten Lösungen gewonnenen Resultate. Der teilweise Gebrauch einer solchen Versuchsreihe kann natürlich keineswegs als ein Beweis der Existenz des Magnetons gelten, der nur aus der Prüfung von vollständigen Versuchsreihen hervorgehen kann. Aber er kann zur Interpretation von Detailpunkten helfen, und z. B. gestatten, das Chrom und das Vanadium zu den Elementen hinzuzuzählen, in welchen die Existenz des Magnetons sehr wahrscheinlich ist. In demselben Sinne entnehmen wir diesen Beobachtern noch ihre Resultate über die Nickelsalze: NiF_2, $NiCl_2$, $NiBr_2$, NiJ_2, $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, welche eine sehr kompakte Gruppe bilden mit 16,06; 16,11; 16,06; 16,01; 15,95; 16,02 Magnetonen, d. h. mit einer großen Genauigkeit 16. Das Nickel gehört also auch unter die Substanzen, bei welchen der Beweis aus den Eigenschaften der Lösungen erbracht ist.

Für einen ansehnlichen Teil der übrigen Messungen von Liebknecht und Wills ist gleichzeitig die Übereinstimmung mit Pascal und mit der Ganzzahligkeit weniger gut. Das kann zum Teil daran liegen, daß die von diesen Beobachtern benutzten Lösungen konzentrierter sind, und man weiß durch die Versuche von Koenigsberger und Meslin, daß der Paramagnetismus der gelösten Körper sich mit der Konzentration ändert, um bei hohen Verdünnungen einer Grenze zuzustreben. Es sind dies noch wenig bekannte Erscheinungen, in welchen die Ionisation nicht der alleinige Faktor, und nicht einmal der Hauptfaktor zu sein scheint. Es ist nicht unmöglich, daß die an chemischen Funktionen reichen Elemente auf die Verdünnung besonders empfindlich sind.

§ 17. Das Magneton in den festen chemischen Verbindungen. Während der Ausdehnung der Theorie der paramagnetischen Gase auf die Lösungen nichts im Wege stand, ist es auf den ersten Blick mit den festen paramagnetischen Körpern ganz anders. Wenn man sie auf diese Körper ausdehnt, so kommt es darauf

hinaus, über die Beweglichkeit der Moleküle, wie schon bei den ferromagnetischen Metallen, eine ergänzende Hypothese zu machen.

Betrachtet man zunächst die amorphen Substanzen, so wird man geneigt sein, anzunehmen, daß sie sich von den Gasen unterscheiden, nicht so sehr durch die Unmöglichkeit der Drehung der Moleküle, wie durch die größere Seltenheit der Augenblicke, wo die thermische Bewegung einem Molekül den zu seiner Drehung nötigen Raum liefert. Der Endzustand des statistischen Gleichgewichtes wird dann durch dasselbe Gesetz gegeben sein, wie bei den Gasen, die Relaxationszeit dagegen, die nötig ist, um ihn zu erreichen, wird länger sein, wenngleich vielleicht noch sehr kurz gegenüber den meßbaren Zeiten.

Für die kristallisierten Körper kann diese unbeschränkte Rotationsbeweglichkeit unmöglich bestehen. Sie ist, abgesehen vom molekularen Felde, auch bei den magnetischen Metallen nicht in aller Strenge vorhanden. Es gibt potentielle Energien von untergeordneter Bedeutung, welche von der Kristallstruktur abhängen und die ziemlich komplizierte Gruppen von Erscheinungen zur Folge haben, welche in den schwachen Feldern beobachtbar sind, und zu welchen die anfängliche Suszeptibilität und die Hysteresiskurven gehören. Ich habe früher einen Versuch von Theorie dieser Erscheinungen skizziert[1]). Von dem hier eingenommenen Standpunkte kann man sie in den Metallen bei den tiefen Temperaturen vernachlässigen, denn die Messung der Sättigungsintensität, die allein in Betracht kommt, erfordert Felder, in welchen sie vollständig unterdrückt sind. Oberhalb des Curieschen Punktes ist die vereinfachte Theorie, welche sie ignoriert, durch den Erfolg gerechtfertigt.

Es ist fraglich, wie weit der Einfluß der Kristallstruktur auf das magnetische Verhalten der paramagnetischen Substanzen wird vernachlässigt werden dürfen. Die weiter unten mitgeteilten Resultate scheinen zu zeigen, daß dies in viel höherem Maße der Fall ist, als man erwartet hätte.

§ 18. Die Versuche von Frl. E. Feytis über die magnetischen Salze in festem Zustande[2]). Frl. E. Feytis[3]) hat die Magnetisierungskoeffizienten einer Reihe von Salzen der magnetischen Metalle im festen Zustande bestimmt. Diese Messungen sind bezogen auf eine in absolutem Werte von Weiss und Foëx bestimmte Lösung von Nickelnitrat. Da diese Bestimmung bei 13° gemacht worden war, beziehen sich die Messungen von Frl. Feytis auf die gleiche Temperatur, denn das Verhältnis der Koeffizienten zweier paramagnetischer Substanzen ist von der Temperatur unabhängig. Von dieser Versuchsreihe habe ich Fe_2O_3 weggelassen, von dem man weiß, daß es ferromagnetische Eigenschaften besitzt, für deren Beschreibung eine einzige Messung bei gewöhnlicher Temperatur nicht ausreicht, und einige Substanzen, wie $Cr(NH_3)_6\,Co(C_2O_4)_3, 3H_2O$, die zwei verschiedene magnetische Atome enthalten. Berechnet man diese letzteren nach demselben Schema wie die anderen, so erhält man die Quadratwurzel der Summe der Quadrate der Magnetonzahlen in den beiden Atomen:

$$n = \sqrt{n_1^2 + n_2^2},$$

welche, von dem bekannten Falle abgesehen, keine ganze Zahl sein kann. Und die Präzision der Versuche ist im allgemeinen gegenwärtig nicht ausreichend dafür, daß es nur ein Wertesystem n_1 und n_2 gäbe, welches der obigen Gleichung mit dem nötigen Grade der Annäherung genügte. Aber eine fünfmal höhere Genauigkeit würde wahrscheinlich gestatten, dieses Problem mit zwei Unbekannten mit Hilfe des Kriteriums der Ganzzahligkeit durch eine einzige Messung zu lösen.

Substanzen	$\chi_m \cdot 10^6$	σ_{m_0}	$n = \frac{\sigma_{m_0}}{1123{,}5}$	n'	$n' - n$	$100\,\frac{n' - n}{n'}$
$FeCl_3$ sublimiert	14650	32400	28,83	29	+ 0,17	+ 0,58
$FeCl_3, 2NH_4Cl, H_2O$	12830	30330	26,99	27	— 0,01	+ 0,03
$FeF_3, 3NH_4F$	14820	32660	28,94	29	+ 0,06	+ 0,46
$FeF_3, 2NH_4F, H_2O$	14965	32800	29,19	29	— 0,19	— 0,64
$FeF_3, 3H_2O$	7899	23860	21,23	21	— 0,23	— 1,10
Ferriazetylazetonat	10922	28150	25,05	25	— 0,05	— 0,21
$^1/_3\,(Mn_3O_4)$	5730	20190	17,97	18	+ 0,03	+ 0,16
$CrCl_3$	7027	22510	20,04	20	— 0,04	— 0,18
Kobaltoazetylazetonat	7767	23730	21,12	21	— 0,12	— 0,55
$^1/_2\,Cr(NH_3)_6Cr(C_2O_4)_3, 3H_2O$	7080	22650	20,16	20	— 0,16	— 0,80
$^1/_2\,Cr(NH_3)_4\,C_2O_4(CrNH_3)_2(C_2O_4)_2, 3H_2O$	7080	22650	20,16	20	— 0,16	— 0,80

1) Journ. d. Phys. (4) **6**, 661 ff., 1907; diese Zeitschr. **9**, 362, 1908.

2) In den ersten Publikationen über den Gegenstand habe ich hier die Behandlung der von Urbain gemessenen Koeffizienten der seltenen Erden eingeschoben. Es hat sich aber eine Unsicherheit in der bei diesen Versuchen benutzten Einheit gezeigt. Bis sie gehoben ist, soll daher von ihrer Verwertung abgesehen werden.

3) E. Feytis, Comptes Rendus **152**, 708, 1911.

Wenn die Molekularmomente durch den Zufall beherrscht wären, würden die absoluten Werte in der vorletzten Kolonne zwischen 0 und 0,5 variieren, und ihr Mittelwert wäre 0,25. Statt dessen ist der größte 0,23 und die Hälfte der anderen ist auffallend klein. Diese Versuchsreihe ist also der Magnetontheorie unstreitig günstig.

§ 19. Die ferromagnetischen Metalle oberhalb des Curieschen Punktes. Neuere Messungen von Weiss und Foëx[1]) haben eine Reihe von Curieschen Konstanten ergeben, welche ebenso viele Bestimmungen des Molekularmomentes liefern. In Fig. 4 sind sie mit + bezeichnet, die späteren Messungen von O. Bloch mit ×.

a) Nickel. Eine Curiesche Konstante ist direkt in einem Temperaturintervall von mehreren hundert Graden beobachtet worden, die andere als Grenze der mit dem Gehalt linear variierenden Curieschen Konstanten der Nickeleisen.

	C	C_m	σ_{m_0}	$n = \frac{\sigma_{m_0}}{1123{,}5}$	n'	$n' - n$	$100\,\frac{n' - n}{n'}$
Reines *Ni* direkt	0,00555	0,3258	9018	8,03	8	— 0,03	— 0,28
Grenze der Nickeleisen . .	0,00700	0,4109	10140	9,03	9	— 0,03	— 0,33

Die Untersuchung desselben reinen Nickels ist von O. Bloch mit verbesserter Versuchstechnik wiederholt worden. Es hat sich dabei die erste obige Curiesche Konstante bestätigt. Ferner hat sich ergeben, daß eine von Weiss und Foëx als wahrscheinliche Störung in der Temperaturmessung notierte Unregelmäßigkeit in Wirklichkeit eine Zustandsänderung in der Nähe der Temperatur 1200° (a. T.) war, die mit dem Auftreten gerade der Curieschen Konstante verbunden ist, welche als Grenze derjenigen der Nickeleisen gefunden worden war. O. Bloch findet:

$$C = 0{,}00551, \qquad n = 7{,}99,$$
$$C = 0{,}00687, \qquad n = 8{,}96.$$

Die nickelreicheren reversibeln Nickeleisen bestehen aus den festen Lösungen von Ni und Fe_2Ni, welche eine unbegrenzte gegenseitige Löslichkeit besitzen. Es ist bemerkenswert, daß die Legierung beim Nickel einen Zustand hervorruft, den das reine Metall erst bei einer um mehrere hundert Grade höheren Temperatur annimmt. Es ist dies, scheint es, eine Andeutung eines Einflusses der Umgebung auf die innere magnetische Struktur des Atoms.

Die Zahlen 8 und 9 der Magnetonen im reinen Nickel bei hohen Temperaturen sind sehr verschieden von ihrer Zahl, 3, bei sehr tiefer Temperatur und, 16, in den Lösungen der Nickelsalze.

b) Kobalt. Die Curiesche Konstante des Kobalts hat sich aus der Arbeit von O. Bloch über die Nickel-Kobaltlegierungen zweimal mit dem gleichen Werte ergeben, zuerst durch direkte Beobachtung auf dem reinen Kobalt, und dann als mit den kleinsten Quadraten berechnete Grenze der mit dem Gehalt linear variierenden Curieschen Konstanten der Legierungen. Die Zahlenwerte sind:

$$C = 0{,}01930, \qquad n = 15{,}008,$$
$$C = 0{,}01908, \qquad n = 14{,}925.$$

c) Eisen. Wie Curie schon bemerkt hatte, besitzt der Magnetisierungskoeffizient des Eisens zwei Diskontinuitäten beim Übergang vom β-Eisen zum γ-Eisen und vom γ-Eisen zum δ-Eisen. Wir haben gefunden, daß die β-Region ihrerseits wieder in zwei, β_1 und β_2, zerfällt, von denen jede ihre besondere Curiesche Konstante besitzt. In der γ-Region findet man eine weitere Konstante, und endlich in der δ-Region eine vierte. Aber diese letzte, deren Bestimmung Messungen oberhalb 1400° fordert, ist nur ihrer Größenordnung nach bekannt. Wenn man die bis dahin gemachte Hypothese: zwei Freiheitsgrade der Rotation für jedes Atom, beibehält, so findet man:

	Temperaturintervall	C	C_m	σ_{m_0}	$n = \frac{\sigma_{m_0}}{1123{,}5}$
β_1-Eisen	774° — 828°	0,0395	2,231	23,500	20,92
β_2-Eisen	828° — 920°	0,0273	1,529	19,530	17,38
γ-Eisen	920° — 1395°	0,072	4,03	31,730	28,23

Wenn die Zahlen der letzten Kolonne ganz sein sollten, wäre es nötig, größere, und infolgedessen wenig wahrscheinliche Versuchsfehler anzunehmen, wie bei dem mit demselben Apparate gemessenen Nickel. Nimmt man dagegen an, daß mehrere Eisenatome miteinander starr verbunden sein können, so gelangt man zu verschiedenen Resultaten. Unter den möglichen Voraussetzungen dieser Art genügt folgende in bemerkenswerter Weise der Bedingung der Ganzzahligkeit. Die β-Eisen beständen aus einem starren Molekül Fe_3, das γ-Eisen aus einem starren Molekül Fe_2 und das δ-Eisen aus einem Molekül Fe. Diese Hypothese hat vieles für sich. Sie kommt darauf hinaus, Polymerisationen anzunehmen bei dem einzigen Metall, welches Diskontinuitäten des Magnetisierungskoeffizienten aufweist, und diese finden sich gerade bei den

1) Weiss und Foëx, Archives des Sciences phys. et nat. (4) **31**, 4 u. 89, 1911.

Temperaturen, bei welchen man dazu geführt wird, die Polymerisationen anzunehmen. Es ist bekannt, daß die $\beta\gamma$-Umwandlung eine bedeutende Wärmemenge kostet, die thermischen Eigenschaften der nicht mehr vom Schmelzpunkt sehr entfernten Umwandlung $\gamma\delta$ sind dagegen noch unerforscht. Ferner vereinfacht sich das Molekül bei steigenden Temperaturen. In dieser Voraussetzung findet man:

	Temperaturintervall	C	C_m	σ_0 per Atom	$n = \frac{\sigma_0}{1123{,}5}$
β_1-Eisen	774^0— 828^0	0,0395	32,213	13,567	12,08
β_2-Eisen	828^0— 920^0	0,0273	31,529	11,227	10,04
γ-Eisen	920^0—1395^0	0,072	24,03	22,420	19,95

Diese Konstitution des Eisens in den verschiedenen Zuständen wird als sichergestellt betrachtet werden können, wenn neue Bestimmungen den noch etwas unsicheren Wert für das γ-Eisen bestätigen und durch Ermittelung der Konstante für das δ-Eisen den Beweis vervollständigen. Aber man sieht, wie das Magneton seinerseits als Hilfsmittel zur Erforschung der Molekularstruktur wird dienen können.

Es ist interessant, für Nickel und für Eisen die Bestimmungen bei hohen Temperaturen mit denjenigen in der Nähe des absoluten Nullpunktes in Beziehung zu setzen. Die Differenz der bei den hohen Temperaturen für das Nickel gefundenen Molekularmomente, welche auch ihr gemeinsames Maß ist, kann nur das allen Molekularmomenten des Nickels gemeinsame gemeinsames Maß, oder ein Vielfaches desselben, sein, wenn ein solches existiert. Aber diese Differenz ist 1123. Sie ist genau dreimal in der molekularen Sättigungsintensität bei tiefer Temperatur enthalten.

Ähnlich für Eisen. Die Molekularmomente der β_1- und β_2-Eisen sind in dem Verhältnis 5,95 : 5, d. h. mit dem Genauigkeitsgrade der Versuche: 6 : 5. Man leitet daraus für das gemeinsame Maß der Molekularmomente der β_1- und β_2-Eisen ab:

$$\frac{13427 + 11297}{6 + 5} = 2247{,}6.$$

Die Hälfte, 1123,8, ist genau elfmal in dem Molekularmoment des Eisens bei tiefer Temperatur enthalten. So ist der Wahl der ganzen Zahlen 3 und 11, welche direkt beim Vergleich der Molekularmomente gefunden worden waren, jede Willkür genommen, und die sehr große Genauigkeit, mit welcher das Verhältnis 3 : 11 realisiert ist, erhält seine volle Beweiskraft. Es war also möglich, mit diesen zwei Gruppen von Versuchen allein die Existenz des Magnetons zu ermitteln.

§ 20. Zusammenfassung und Schluß. Ich habe durch Anwendung der kinetischen Theorie des Magnetismus auf die gelösten paramagnetischen Substanzen, auf die para- und ferromagnetischen festen Körper eine größere Anzahl von auf den ersten Blick scheinbar nicht leicht erreichbaren Molekularmomenten bestimmt.

Es ist so die sehr merkwürdige Eigenschaft zutage getreten, daß ein und dasselbe Atom je nach der Temperatur, der chemischen Bindung verschiedene magnetische Momente annehmen kann. Alle diese Momente stehen untereinander in rationalen Verhältnissen. Man kann daher unter den verschiedenen Momenten desselben Atoms zunächst einen gemeinsamen aliquoten Teil, ein gemeinsames Maß finden. Dann kann man sich vergewissern, daß dieselbe Untersuchung für ein anderes Atom dasselbe gemeinsame Maß liefert. Dieses gemeinsame Maß aller Atommomente hat den Namen Magneton erhalten.

Wenn man annimmt, was sehr wahrscheinlich scheint, daß dieses Elementarmoment in einem materiellen Substratum, welches wohl eine schwere Masse besitzen wird, seinen Sitz hat, so wird man sagen können: das Magneton ist ein gemeinsamer Baustein einer großen Zahl von magnetischen Atomen, und wahrscheinlich aller. Bis jetzt ist der Beweis geführt für: *Fe, Ni, Co, Cr, Mn, V, Cu, U.*

Beschränkt sich diese Eigenschaft auf die magnetischen Elemente? Der Fall des Kupfers und des Sauerstoffs, die, je nachdem sie in Verbindung oder frei sind, magnetisch oder diamagnetisch sein können, derjenige des Jodquecksilberkaliums, in welchem durch die Verbindung von drei diamagnetischen Elementen mindestens eins magnetisch wird, zeigen, daß keine unüberschreitbare Grenze gezogen werden kann.

Aber die Verwandtschaft mit einem scheinbar sehr entlegenen Gebiete der Wissenschaft, mit den Gesetzen der Serienspektren, spricht sehr zugunsten des Magnetons, als universellen Bestandteil der Materie. Man weiß, daß W. Ritz[1]) einen elektromagnetischen Mechanismus ersonnen hat, welcher Rechenschaft gibt von der Verteilung der Linien in den Serien, welche das Balmersche Gesetz und verwandte Gesetze befolgen. Der Ritzsche Mechanismus ist an und für sich sehr bestechend und wird durch den hoffnungslosen Mißerfolg der anderweitigen Versuche, namentlich derjenigen mit elastischen Schwingungen, wahrscheinlicher gemacht. Er besteht, was den Teil betrifft, der hier in Betracht kommt, aus magnetischen Stäb-

1) W. Ritz, Ann. d. Phys. **25**, 660, 1908. — Gesammelte Werke 98.

chen von gegebenem Moment, die gleich gerichtet und zu mehreren festen, geradlinigen Magneten miteinander verbunden sind.

Dieses Organ reproduziert gerade den Magneten mit konstantem aliquotem Teil, zu welchem wir gelangt sind. Die Serienspektren aber sind in vielen Atomen beobachtet worden, von welchen die Mehrzahl diamagnetisch ist. Allerdings ist die Identität des Ritzschen Elementes und des Magnetons nicht bewiesen, aber sie scheint wahrscheinlich, und mit ihr die Existenz des Magnetons in allen Atomen.

Welches werden jetzt die Folgen der Aneignung dieses neuen Begriffes sein? Vom Standpunkt der Geschichte der magnetischen Eigenschaften der Körper ist wohl der Ausdruck „Substanz, welche die Theorie nicht befolgt", zu ersetzen durch „Substanz mit einer veränderlichen Zahl von Magnetonen in dem betrachteten Temperaturintervall". Magnetit und Pyrrhotin besitzen dieselbe Anzahl Magnetonen in größeren Intervallen wie die Metalle. Die Substanz, welche dieselbe Magnetonzahl in dem ausgedehntesten Intervall von der Temperatur der flüssigen Luft bis 1000° abs. mit einem Curieschen Punkt bei 600° abs. besitzt, ist Fe_2Ni, die Grenzlegierung zwischen den beiden Gruppen der Nickeleisen. Es ist noch eine bedeutende experimentelle Arbeit notwendig, bis die Eigenschaften der ferromagnetischen Körper mit veränderlicher Magnetonzahl beschrieben werden können. Aber mit der neuen leitenden Idee hat diese Aufgabe nichts Entmutigendes mehr. Es scheint im Gegenteil, daß dieses Studium besonders ausgiebig zu sein verspricht in der Entdeckung der Gesetze der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, so sehr springt es in die Augen, daß die vektoriellen Erscheinungen des Magnetismus zugleich reichhaltiger und handlicher sind, wie die skalaren Erscheinungen der Kompressibilität, der inneren Reibung usw., welche bis jetzt weit mehr Anstrengungen in Anspruch genommen haben.

Ferner wird es geboten sein, die Beziehungen des Magnetons mit den chemischen Erscheinungen zu verfolgen. Welche Rolle spielen die magnetischen Erscheinungen in der chemischen Verbindung? Sind die chemischen Kräfte Anziehungen von Elementarmagneten? Können die Valenzen in dem einen oder anderen Fall den Magnetonen gleichgesetzt werden?

Die Art der Umwandlung, die ein Körper erleidet, dessen Magnetonzahl sich ändert, ist noch sehr dunkel, und verlangt für sich untersucht zu werden. Sie ist nicht eine allotrope Umwandlung im gewöhnlichen Sinne des Wortes, denn der Fall des Magnetits zeigt, daß das Molekül durch diese Umwandlungen hindurch seine Masse und seinen Bau mit derselben Zahl von Freiheitsgraden beibehält. Kostet diese Umwandlung Energie? Gibt es andere äußere Kennzeichen, die sie begleiten? Es ist bis jetzt auf diese letztere Frage nur in einem Punkte möglich zu antworten: die Konstante des molekularen Feldes, welche die orientierenden Wechselwirkungen in den ferromagnetischen Körpern ausdrückt, erleidet gleichzeitig mit der Magnetonzahl eine Änderung.

Denkt man sich für einen Moment die Existenz dieser kleinen Elementarmagnete, die alle einander gleich sind, und in den Atomen in großer und, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedener Zahl vorkommen, als von vornherein gegeben, so wird ihre experimentelle Demonstration als von den größeren Schwierigkeiten umgeben erscheinen. Die magnetischen Momente sollten Resultanten bilden, welche zu ihrer Größe keine einfache Beziehung mehr haben. Es scheint, daß man, um sie zu fassen, irgendeine Ausnahmeerscheinung abwarten müsse, ähnlich derjenigen, die das Elektron aus dem Atom schleudert. Die Leichtigkeit, mit welcher sie sich kundgeben, der Ausnahmecharakter der Fälle, wo sie der Beobachtung entgehen, sind der Ausdruck einer wichtigen Eigenschaft. Es ist in der Tat wunderbar, daß diese Elementarmagnete, wenn sie überhaupt eine materiell getrennte Existenz haben, immer so gelagert sind, daß ihre Momente sich algebraisch addieren, d. h. parallel, wenn nicht sogar in derselben Geraden. Es ist vielleicht ebenso eigentümlich, daß unter den vorhandenen Messungen so wenige die Idee von Gemischen von Molekülen mit verschiedenen Magnetonzahlen erwecken. Es ist wahrscheinlich, daß derartige Gemenge in den konzentrierten Lösungen der magnetischen Salze existieren, von denen Koenigsberger und Meslin gezeigt haben, daß sie mit der Konzentration veränderliche Magnetisierungskoeffizienten besitzen. Man kann sich aber fragen, ob die Ausgleichung der Magnetonzahlen nicht eine der Gleichgewichtsbedingungen der gleichartigen Moleküle untereinander wäre.

Endlich kann man noch sagen, daß nach dem Elektron, welches die neueren Ideen über die diskontinuierliche Struktur der Elektrizität zum Ausdruck bringt, das Magneton eine ähnliche Evolution in der Darstellung der magnetischen Erscheinungen bezeichnet.

Wenn ich zum Schluß noch Kleines mit Großem vergleichen darf, so will ich meine besondere Freude und meinen Dank dafür aussprechen, daß ich meine Ausführungen hier habe vortragen dürfen, in dem Lande, wo Helmholtz die Grundlage zur Anschauung von

der atomistischen Struktur der Elektrizität gelegt hat.

Diskussion.

Abraham: Es liegt der Gedanke nahe, die verschiedenen Elementargrößen, die man jetzt in der Physik einführt, miteinander in Verbindung zu bringen. Wenn man überlegt, welche Dimension das magnetische Moment hat, um es mit dem famosen Wirkungsquantum in Verbindung zu bringen, so kommt heraus, daß die Dimension des magnetischen Moments gleich ist der des Wirkungsquantums mal der Dimension der spezifischen Ladung. Ich habe so das Moment des Magnetons zu berechnen gesucht, als Produkt aus Wirkungsquantum und spezifischer Ladung des Elektrons, man findet da aber leider einen verschiedenen Wert. Was die Beziehung zu der Ritzschen Theorie anlangt, so müßte man die dort auftretende Konstante berechnen können aus dem magnetischen Moment des Magnetons und der spezifischen Ladung. Aber man findet eine ganz andere Größenordnung; die Ritzsche Theorie scheint, was den numerischen Wert des Moments der von ihr postulierten Elementarmagnete anlangt, sich nur schwer mit dem Moment des Magnetons in Übereinstimmung bringen zu lassen. Es scheint demnach, daß in der Atomistik der physikalischen Größen noch nicht die Ordnung herrscht, die man zu wünschen hätte.

Gans: Ich möchte auf eine Überlegung hinweisen, die der des Herrn Abraham ganz ähnlich ist. Kann man die Tatsache, daß ein Magneton existiert, nicht vielleicht auf eine andere Elementareigenschaft zurückführen? Kann man sich nicht vorstellen, daß ein solches Magneton ein rotierender starrer Umdrehungskörper ist, der um seine Figurenachse rotiert, und in welchem Elektronen vorhanden sind? Die kinetische Energie eines solchen Systems ist $\sum \frac{m r^2}{2} \omega^2$, wenn ω die Winkelgeschwindigkeit, r den Abstand eines Elektrons von der Rotationsachse bedeutet.

Wenn nun diese kinetische Energie nach dem Planckschen Gesetz ein ganzzahliges Multiplum p von $h\nu$ sein muß, wo h das Wirkungsquantum ist, und wir ν mit der Umlaufsgeschwindigkeit $\frac{\omega}{2\pi}$ identifizieren, so bekommen wir den Ausdruck

$$\sum \frac{m r^2}{2} \omega = p \cdot \frac{h}{2\pi}.$$

Andererseits ist das magnetische Moment gegeben durch

$$\mu = \sum \frac{e r^2}{2} \omega,$$

denn dieses ist nichts anderes als die Summe der Elektrizitätsmengen, jede multipliziert mit der Fläche, die in der Zeiteinheit umkreist wird. Verbinden wir die beiden Gleichungen, so bekommen wir, ähnlich wie Herr Abraham soeben gesagt hat, $\mu = p \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{m}$.

Es wäre damit $\frac{1}{2\pi} h \cdot \frac{e}{m}$ als eine universelle Konstante gefunden, und es wäre die atomistische Struktur des Magnetismus (μ) zurückgeführt auf die atomistische Struktur der Elektrizität $\left(\frac{e}{m}\right)$ und die der Energie (h). Ohne die Einführung der Planckschen Energiequanten wäre es nicht recht verständlich, wieso unter der Annahme Amperescher Molekularströme (rotierender oder zirkulierender elektrischer Systeme) nur ganzzahlige Vielfache eines bestimmten Momentes auftreten können. In den Zahlenwerten ist allerdings eine Übereinstimmung nicht vorhanden. Denn nimmt man für $\frac{e}{m}$ den Wert der Kathodenstrahlen, so ergibt sich für μ ein etwa 10 mal so großer Wert, als er den Beobachtungen von Weiss entspricht. Trotzdem habe ich diese Überlegung angeführt, weil vielleicht einer von Ihnen einen Gedanken hat, wie durch Annahme eines etwas modifizierten Mechanismus auch eine numerische Übereinstimmung erzielt wird.

Weiss: Auch ich bin überzeugt, daß es erwünscht ist, die Zahl der Naturkonstanten zu reduzieren und das Magneton entweder durch Dimensionalbetrachtungen, wie Herr Abraham sie mitteilt, oder durch Hinzuziehung der Planckschen Quanten mit dem Elektron in Beziehung zu setzen. Was die hierüber eben gegebene Ableitung von Herrn Gans betrifft, so hat mir Herr Einstein die gleiche Betrachtung schon früher mitgeteilt; aber man findet da einen 10 mal zu hohen Wert, was sehr störend ist.

Die Gleichsetzung des Ritzschen Elementes mit dem Magneton gibt nicht das Moment des Magnetons, sondern seine Länge, und es kommt da etwas ganz Annehmbares heraus. Man erhält für das Ritzsche Element 10^{-10} cm Länge, was ja mit den Molekulardimensionen 10^{-8} cm und der Größe des Elektrons 10^{-13} cm ganz gut verträglich ist.

Aus der gemeinsamen Sitzung für Physik und Chemie:

A. Cotton (Paris), Magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten. (Neue Untersuchungen gemeinsam mit H. Mouton.)

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir, H. Mouton und ich, die magnetische Doppelbrechung untersucht, welche sich bei zahlreichen reinen organischen Flüssigkeiten zeigt und welche wir zuerst in Nitrobenzol gefunden haben: mit der betreffenden Substanz füllt man ein geeignetes Polarimeterrohr, welches man im engen Interferrikum eines großen Elektromagneten anbringt. Durch dieses Rohr geht senkrecht zu den Kraftlinien ein Lichtstrahl, welcher in einem Winkel von 45° zu diesen Linien polarisiert ist. Einen Nicolanalysator stellt man auf Dunkelheit ein: wird nun der Magnet erregt, so erscheint das Licht wieder. Auf verschiedene Arten kann man zeigen, daß der Lichtstrahl, beim Verlassen der sich im Felde befindenden Flüssigkeit, elliptisch polarisiert ist und daß die magnetisierte Flüssigkeit sich genau ebenso verhält wie eine sehr dünne Scheibe eines einachsigen positiv doppelt brechenden Kristalles, wenn die Scheibe parallel zur Kristallachse geschliffen wurde. Die Richtung der Kristallachse würde dann zusammenfallen mit der Richtung der Kraftlinien.

Die so beobachtete positive magnetische Doppelbrechung kann auf verschiedene Weisen mit aller Genauigkeit gemessen werden. Wir haben am häufigsten die folgende Meßmethode angewandt: Man verschafft sich eine intensive monochromatische Lichtquelle (eine Spektrallinie einer Quecksilberbogenlampe), bringt eine richtig orientierte Platte von einer Viertelwelle Gangunterschied an auf dem Wege der Lichtstrahlen bei ihrem Austritt aus dem Rohr und bestimmt mit einem Halbschattenanalysator für geradlinig polarisiertes Licht den Azimut der wiederhergestellten geradlinigen Schwingung (Methode von Chauvin), die Messung wird dann im Grunde zurückgeführt auf die Bestimmung eines Rotationsvermögens. Im Falle des Nitrobenzols beträgt die zu messende Drehung mehr als 6°, wenn ein großer Weißscher Elektromagnet mit langen schneidenförmigen Polschuhen verwendet wird.

Diese magnetische Doppelbrechung ist proportional dem Quadrate der Feldstärke und proportional der Schichtdicke. Wir haben den absoluten Betrag der Doppelbrechung im Falle des Nitrobenzols sorgfältig gemessen. Der erhaltene Wert[2]) stimmt überein mit dem Resultat einer Messung, welche ich in Lincoln (Nebraska) gemeinsam mit Professor Skinner ausgeführt habe, wobei die optische Messung nach einer ganz anderen Methode erfolgte. Anderseits hatten wir, Mouton und ich, die Änderung der magnetischen Doppelbrechung dieser Flüssigkeit bestimmt, als Funktion der Wellenlänge des verwandten Lichtes und der Temperatur. Die magnetische Doppelbrechung von Nitrobenzol ändert sich im Bereiche des sichtbaren Spektrums gerade wie die elektrische Doppelbrechung (Kerreffekt). Die Arbeiten von Mc Comb[1]) und von Skinner[2]) haben dieses Resultat bestätigt und auf andere Flüssigkeiten ausgedehnt.

Unsere neuen Untersuchungen auf diesem Gebiet beziehen sich hauptsächlich auf das systematische Studium einer ziemlich großen Anzahl gut gereinigter organischer Verbindungen, welche uns verschiedene Chemiker freundlichst zur Verfügung gestellt haben. Ganz besonders haben wir Substanzen untersuchen können, welche Pascal zur Messung ihrer magnetischen Eigenschaften eigens hergestellt hatte. Wir haben bei allen den Flüssigkeiten, die sich „aktiv" erwiesen, die magnetische Doppelbrechung im Vergleich mit Nitrobenzol unter gleichen Versuchsbedingungen gemessen. Die Ergebnisse sind dargestellt in Form von Tabellen, wo an erster Stelle die so erhaltenen Verhältnisse β angeführt sind. Aus diesen kann man, wenn man will, die absoluten Größen ableiten: Diese Werte β erlauben einen Vergleich verschiedener Flüssigkeiten bei gleicher Schichtdicke: ferner erhalten die Tafeln auch die Werte der Quotienten $\frac{\beta}{d}$, wo d die Dichte der Flüssigkeit ist. Den Wert dieses Quotienten nennen wir spezifische magnetische Doppelbrechung. Diese spezifischen magnetischen Doppelbrechungen kommen in Betracht, wenn man gleiche Massen der verschiedenen untersuchten Flüssigkeiten vergleichen will. Aus ihnen kann man die molekularen magnetischen Doppelbrechungen berechnen.

Die Gesamtheit dieser Messungen hat unsere früheren Resultate bestätigt und erweitert, wonach die chemische Struktur der untersuchten Substanzen in dieser magneto-optischen Erscheinung die Hauptrolle spielt. In der aliphatischen Reihe erwiesen sich die neu untersuchten Flüssigkeiten inaktiv[3]) wie die früheren. Im

1) Cotton et Mouton, Annales de Ch. et Ph. **19**, 153; **20**, 194, 1910; Journ. de Ph. janvier 1911.
2) Cotton et Mouton, Compt. rend. **151**, 862, 1910.

1) Mc Comb, Phys. Rev. **29**, 525, 1909.
2) Skinner, Phys. Rev. **29**, 541, 1909.
3) Ich erinnere daran, daß Schwefelkohlenstoff uns eine meßbare magnetische Doppelbrechung ergeben hat, diese ist negativ. Eine sehr schwache, die Versuchsfehler kaum übersteigende Doppelbrechung haben wir bei

Gegensatz hierzu haben wir bei allen Flüssigkeiten der aromatischen Reihe, welche wir untersuchen konnten, eine positive magnetische Doppelbrechung gefunden. Die Mannigfaltigkeit der untersuchten chemischen Typen erlaubt uns, zu behaupten, daß es sich hier tatsächlich um eine allgemeine Eigenschaft dieser zahlreichen Verbindungen handelt, welche den Benzolkern oder andere analoge Kerne enthalten (z. B. den Pyridin- oder den Naphthalinkern), rein chemische Untersuchungen lassen diese Kerne in den Molekeln erkennen. Die Probe der magnetischen Doppelbrechung bildet ein physikalisches Hilfsmittel, welches zum gleichen Resultat führt[1]) und eine neue nützliche Kontrollmethode darstellt. Beide Untersuchungsmethoden stimmen übrigens miteinander überein in bezug auf das Bild, das man sich machen kann von der Struktur dieser Kerne. Man weiß z. B., daß das Schema von Kékulé (Sechseck mit drei Doppelbindungen) nicht alle chemischen Eigenschaften des Benzols vollständig zum Ausdruck bringt: die Doppelbindungen sind nicht gewöhnliche Äthylenbindungen, ihr gleichzeitiges Vorhandensein spielt eine Hauptrolle. Nun führt die magnetooptische Untersuchung zum gleichen Resultat. Nicht nur bringt die vollständige Lösung aller dieser einzelnen Doppelbindungen, durch Reduktion mit Wasserstoff z. B., die Doppelbrechung zum Verschwinden, sondern dieselbe wird unmerklich, wenn man nur eine Doppelbindung bestehen läßt. Diese nimmt dann den Charakter einer Äthylenbindung an. Diese Schlüsse wurden gezogen aus dem Studium des Zyklohexenes, der Pinene usw. . . . Diese Substanzen zeigen keine meßbare magnetische Doppelbrechung, ebensowenig wie diejenigen (Zyklohexan, Pinenhydryre), in welchen man die Doppelbindungen vollständig beseitigt hat. Ebenso ließ sich bestätigen, daß Piperidin inaktiv ist (zu vergleichen mit Pyridin), daß Eukalyptol inaktiv ist (z. B. mit Thymol zu vergleichen), ferner daß Tetrahydrochinolein, wo die Reduktion mit Wasserstoff sich auf einen der beiden verbundenen Kerne beschränkt, aktiv bleibt, aber viel weniger als Chinolein usw.

Vergleicht man die spezifischen Doppelbrechungen der verschiedenen Benzolderivate, zunächst der einfach substituierten, so findet man, daß jedes eingeführte Atom bzw. Atomgruppe seine eigene Individualität zur Geltung bringt, welche ohne Zweifel im Zusammenhang steht mit seinen magnetischen oder optischen Eigenschaften. Unter den Substitutionen, welche die spezifische magnetische Doppelbrechung deutlich vergrößern, lassen sich diejenigen anführen, welche an den Benzolkern mit einer Valenz entweder die Gruppe NO_2 anfügen oder ein Kohlenstoffatom, welches selber versehen ist mit einer Äthylenbindung.

Untersucht man die mehrfach substituierten Derivate, so findet man, daß die Wirkungen der einzelnen Substitutionen nicht additiv sind und daß außerdem noch die Stelle der substituierten Gruppen von Einfluß ist. Wenn man also zwei gleiche Substitutionen ausführt und dadurch die drei Isomeren Ortho, Meta und Para erhält, so findet man ähnliche, aber nicht gleiche Doppelbrechungen. Dies folgt aus der Untersuchung der drei Xylene: das Metaxylen unterscheidet sich am meisten von den beiden anderen Isomeren, was wieder den chemischen Eigenschaften entspricht.

Diese und andere Erscheinungen (besonders die Versuchsergebnisse mit denjenigen Verbindungen, welche mehrere gleiche Kerne enthalten, die alle entweder mit dem gleichen Atom oder nicht mit dem gleichen Atom verbunden sind[1])) erklären sich einfach durch die Annahme der molekularen Orientation[2]), wie wir sie schon gemacht hatten zur Darstellung der physikalischen Gesetze der Erscheinung. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet scheint die magnetische Doppelbrechung berufen zu sein, an der Klärung unserer Anschauungen über die Struktur der Molekeln selber und über ihre mehr oder weniger bedeutende Dissymmetrie ihren Beitrag zu liefern.

Diskussion.

Kauffmann-Stuttgart: Die hochinteressanten Untersuchungen scheinen mir sehr wichtig und stehen in gewissem Zusammenhange mit solchen, welche ich über die magnetische Drehung des polarisierten Lichtes ausgeführt habe. Ich benützte die Perkinsche Anordnung und prüfte ebenfalls Benzolderivate. Vom rein chemischen Standpunkt aus ist zu vergleichen, wie sich die verschiedenen Substanzen bei den beiden Versuchsreihen verhalten. In vielen Fällen herrscht Analogie, nur ist der Effekt häufig ein umgekehrter, wie z. B. der Vergleich des Nitro-

anderen Körpern gefunden: Chloroform (sorgfältig gereinigt) und Dibromäthan sind beide sehr schwach „negativ".

1) Die Anwendung dieses Verfahrens ist besonders vorteilhaft bei den flüssigen oder leicht schmelzbaren Körpern. Die Untersuchung von Lösungen, obgleich noch durchführbar, ist schwieriger, weil die Konzentration oft zu gering ist. Auch ist die Auslegung der Resultate nicht so einfach, was sich gezeigt hat beim Studium verschiedener Mischungen.

1) Wenn man z. B. Toluen, Diphenylmethan und Triphenylmethan vergleicht.

2) A. Cotton et H. Mouton, loc. cit. Vgl. auch Langevin, Le Radium, Sept. 1910.

benzols und Anilins mit dem Benzol zeigt. Nitrobenzol ergibt bei der Perkinschen Anordnung kleinere, Anilin dagegen größere Abweichungen als Benzol. Bei der magnetischen Doppelbrechung scheint, wie die Zahlen des Vorredners beweisen, gerade eine Umkehrung stattzufinden. Gewisse Unterschiede bestehen vielleicht bei den Doppelbindungen, denn letztere ergeben bei der Perkinschen Anordnung dieselbe Wirkung wie positive Gruppen, während bei der magnetischen Doppelbrechung auch das Gegenteil der Fall sein kann.

Aus dem vorliegenden Material lassen sich noch keine Schlüsse ziehen, wie weit die Analogie beider Versuchsreihen geht. Doch glaube ich aussprechen zu dürfen, daß sie sich gegenseitig ergänzen, und die Folgerungen für die Valenzlehre, welche der Vorredner angeregt hat, scheinen mir wichtig. Sie decken sich zum Teil mit Vermutungen, die auch ich schon ausgesprochen habe. Auf jeden Fall bin auch ich der Meinung, daß es sich hier um außerordentlich wichtige Erscheinungen handelt, nur sollte man beide Versuchsreihen miteinander vergleichen.

Weiss: Der Vortragende läßt fragen, welches die von Ihnen gemessene Größe ist.

Kauffmann: Die magnetische Drehung des polarisierten Lichtes und zwar mit Hilfe der Perkinschen Anordnung. Sowohl hier wie bei der magnetischen Doppelbrechung werden optische Effekte gemessen, die durch das magnetische Feld zustande kommen und die chemisch miteinander zusammenhängen werden.

R. Leiser (Karlsruhe), Über elektrische Doppelbrechung der Gase.

Meine Herren! Ich möchte ganz kurz davon Mitteilung machen, daß es mir und meinem Mitarbeiter, Herrn Hansen, gelungen ist, die meines Wissens bisher nur an festen und flüssigen Körpern bekannte Erscheinung der elektrischen Doppelbrechung auch an Gasen zu beobachten. Durch Vervollkommnung der optischen Hilfsmittel war es möglich, diese außerordentlich kleinen Doppelbrechungen, die etwa 200 bis 10000 mal so klein sind, als die im gleichen elektrischen Felde in Schwefelkohlenstoff auftretende, ziemlich genau zu messen. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, die ich früher zu einer Untersuchung über die elektrische Doppelbrechung flüssiger organischer Verbindungen benützt und in Heft 4 der Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft beschrieben habe. Der Messung lag das von Des Coudres für Flüssigkeiten angegebene Prinzip zugrunde, wonach zwei Substanzen dadurch miteinander verglichen werden, daß man sie hintereinander in denselben Strahlengang bringt und die in ihnen erzeugten elektrischen Felder hinsichtlich ihrer Lage und Stärke so einstellt, daß die in den beiden Substanzen hervorgerufenen Gangunterschiede sich aufheben. Die Anordnung erlaubte es, einen Gangunterschied von $2 \times 10^{-5} \lambda$ noch deutlich zu sehen. Durch Erreichung der Sichtbarkeitsgrenze von beiden Seiten und Mittelnahme konnte ich Gangunterschiede bis auf etwa $\pm 3 \times 10^{-6} \lambda$ genau vergleichen. Dies entspricht einem Unterschied der beiden Hauptbrechungsindizes von sieben Einheiten der 12. Dezimale. Um eine so hohe Empfindlichkeit zu erreichen, mußte dem Aufbau der optischen Anordnung besondere Sorgfalt zugewendet werden. Erwähnt sei nur, daß das hierzu konstruierte Halbschattensystem aus zwei gekreuzten, schwach gedehnten Glasstreifen bestand und so eingerichtet war, daß in beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleich große und entgegengesetzte Gangunterschiede von etwa $10^{-3} \lambda$ herrschen. Eine genaue Beschreibung findet sich in der oben genannten Publikation. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, als Elektrizitätsquelle eine Influenzmaschine.

Wir haben das Phänomen zuerst an Dämpfen solcher organischer Substanzen gesucht, von denen man nach unseren bisherigen Kenntnissen über die Beziehungen zwischen Konstitution und elektrischer Doppelbrechung einen besonders hohen Effekt erwarten konnte. Später haben wir es auch an zahlreichen anderen Gasen gefunden. Wir bedienten uns dabei zum Teil des Kunstgriffes, höhere Drucke anzuwenden, wodurch wegen der größeren Dichte und der Möglichkeit, höhere Spannungen anzulegen, die Effekte sehr gesteigert werden konnten. Im Ganzen wurden 21 Gase untersucht. Von diesen gaben Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd bei 2 Atmosphären Gesamtdruck keine nachweisbare Doppelbrechung.

Die Messungen haben ergeben, daß die Kerrschen Konstanten der Gase dem Druck proportional sind. Die Genauigkeit, mit der sich dieses Gesetz nachweisen ließ, ist in Anbetracht der Schwierigkeit der Messung eine sehr hohe. Die Abweichungen der gefundenen Kerrschen Konstanten vom geradlinigen Verlauf betragen etwa 2 Proz. des Wertes bei Atmosphärendruck. Die spezifische und somit die molekulare elektrische Doppelbrechung eines Stoffes im Gaszustand ist also eine konstante Größe. Interessant ist ferner, daß diese Größe auch nicht wesentlich verschieden ist von der spezifischen elektrischen Doppelbrechung desselben Stoffes im flüssigen und gelösten Zu-

stande. Für gasförmigen Azetaldehyd ist diese z. B. 169, für flüssigen 250. Ich gebe im folgenden einige Zahlenwerte wieder:

Substanz	Druck mm Hg	Kerrsche Konstante ($CS_2 = 100$)
C_2H_5Cl	710	0,257
"	847	0,297
"	639	0,226
"	440	0,155
"	441	0,156
"	213	0,078
CH_3Cl	767	0,164
CH_2Br	963	0,276
CH_2CHO	716	0,292
NH_3	1059	0,026
CO_2	1766	0,015
HCN	666	0,49

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß auch Messungen an einigen dieser Stoffe in verdünnter Lösung vorgenommen wurden und daß hier die Kerrschen Konstanten zwar auch der Konzentration proportional sind, jedoch etwas andere Werte als im Gaszustand bei gleicher Konzentration besitzen, die vom Lösungsmittel abhängig sind. Das vollständige Zahlenmaterial, das vielleicht bei der Prüfung verschiedener Theorien von Nutzen sein kann, wird demnächst veröffentlicht werden.

Die Tatsache, daß elektrische Doppelbrechung in Gasen überhaupt in der gefundenen Größenordnung auftritt, scheint mir gewisse Vorstellungen vom Mechanismus der elektrischen Doppelbrechung, wie die, welche Gruppierung der Moleküle annimmt, auszuschließen, dagegen besonders mit der auf der Vorstellung der Orientierung sich aufbauenden Theorie verträglich zu sein.

Joseph von Kowalski (Freiburg i. Ü.), Untersuchungen über Phosphoreszenz organischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen.

Im folgenden habe ich versucht, ausführlicher als bis jetzt geschehen, einen Bericht zu erstatten über die Untersuchungen, welche die Phosphoreszenz organischer Verbindungen zum Gegenstand haben und von mir und meinen Schülern im Laufe der letzten Jahre im Physikalischen Institut der Universität Freiburg i./S. ausgeführt worden sind[1]).

1) J. v. Kowalski, C. R. **145**, 1270, 1907; **148**, 280, 1909; **151**, 810, 1910; Krakauer Anz. 1908 u. 1910 J. v. Kowalski u. J. Dzierzbicki, Krakauer Anz. 1909; Arch. de Genève **27**, 227, 1909; C. R. **151**, 943, 1910; **152**, 83, 1911.

Alle diese Arbeiten wurden z. T. aus den Mitteln des „Elisabeth Thompson Fund" in Boston ausgeführt, und ich erlaube mir, dem Kuratorium desselben meinen besten Dank auszusprechen.

Daß gewisse organische Körper bei tiefen Temperaturen, z. B. bei der Temperatur von -190^0, phosphoreszenzfähig werden, ist seit den Versuchen von Dewar[1]) bekannt. Forscher wie C. C. Trowbridge[2]), A. und L. Lumière[3]), F. J. Micheli[4]) u. a. haben sich mit dieser Erscheinung beschäftigt, und ihre Resultate sind in einer größeren Arbeit von Nichols und Merritt[5]) zusammengestellt. Die beiden auf dem Gebiete der Lumineszenz so verdienten amerikanischen Forscher liefern auch selbst einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis dieser Erscheinungen. Die bis zum Jahre 1905 veröffentlichten Arbeiten findet man sehr gut referiert in einem Bericht von E. L. Nichols[6]), und ich will es daher unterlassen, an dieser Stelle weiter auf dieselben einzugehen. Kurz nach den Untersuchungen von Nichols und Merritt erschien eine umfangreiche Arbeit von P. Borissow[7]). Die Resultate derselben faßt der Verfasser in folgenden Sätzen zusammen: 1. Das Leuchten von organischen Verbindungen bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft ist eine außerordentlich verbreitete Erscheinung; nur wenige organische Verbindungen zeigen keine Lumineszenz. 2. Die gefärbten organischen Verbindungen lumineszieren gar nicht oder sehr schwach. Es gehören hierher alle Nitroverbindungen und organische Farbstoffe; die Lösungen einiger gefärbter Körper aber (Fluoreszine, Rosaline) lumineszieren bisweilen sehr intensiv, während die Stoffe selbst nicht oder sehr schwach leuchten. Das Selbstleuchten ist noch bei viel höheren Temperaturen bemerkbar, als gewöhnlich angenommen wird. An vielen Körpern nimmt man es bereits bei -20^0, bei einigen sogar bei $+100^0$ wahr. Bei den meisten Körpern beginnt das Leuchten 50^0 bis 150^0 unterhalb des Schmelzpunktes. 4. Von allen untersuchten festen Körpern zeigen die organischen Säuren, das Albumin und einige Alkaloide das stärkste Leuchten. 5. Die am häufigsten auftretende Farbe der Phosphoreszenz ist grün. 6. Die Phosphoreszenzdauer ist bei der Temperatur des Siedens der flüssigen Luft von der Dauer der vorangegangenen Belichtung unabhängig, falls sie mehr als eine Sekunde betragen hatte. 7. Die Abhängigkeit der Leuchtdauer von der Temperatur war in 15 Fällen (von 26) bei bedeutenden Temperaturveränderungen durch eine

1) Dewar, Proc. Roy. Soc. **5**, 340 und **14**, 665, 1895.
2) C. C. Trowbridge, Science **10**, 245, 1899.
3) A. u. L. Lumière, C. R. **128**, 549, 1899.
4) F. J. Micheli, Arch. de Genève **12**, 3, 1901.
5) Nichols und Merritt, Phys. Rev. **18**, 355, 1904.
6) E. L. Nichols, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **2**, 149, 1905.
7) Borissow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 249, 1905.

lineare Funktion der Temperatur darstellbar. 8. Bei Erhöhung der Temperatur nähert sich die Phosphoreszenzfarbe dem Weiß und nimmt einen bläulichen Ton an. 9. Die Intensität und Dauer der Phosphoreszenz nehmen bei Zunahme der Temperatur ab. 10. Alkoholische und wässerige Lösungen phosphoreszieren bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft intensiver als die gelösten Substanzen. 11. Bei der Änderung der Konzentration der Lösung ändert sich die Helligkeit der Phosphoreszenz nur wenig. Die Leuchtdauer und Farbe ändern sich nicht merklich. 12. Die Leuchtdauer der Chloroform- und Benzollösungen ist entsprechend gleich der Leuchtdauer des reinen Benzols und Chloroforms; bei alkoholischen, wässerigen und Ätherlösungen ändert sich die Leuchtdauer in weiten Grenzen. —

Die Untersuchung von Borissow ist sehr umfangreich und liefert manche neue Beobachtung. Leider habe ich aber die zusammengestellten Sätze nicht in ihrer Allgemeinheit bestätigen können. Der Grund davon wird wohl in den Bedingungen, unter welchen die Untersuchung von Borissow stattgefunden hat, zu suchen sein. Borissow hat zunächst zur Erregung der Phosphoreszenz eine Lichtquelle benutzt, welche nicht allzu reich an kurzwelligen Strahlen ist (gewöhnliches Kohlebogenlicht). Sodann hat dieser Verfasser keine besondere Aufmerksamkeit auf eine möglichst vollkommene Reinheit der benutzten organischen Substanzen gerichtet. Die meisten Substanzen waren einfach der vorhandenen Sammlung des Chemischen Instituts der Moskauer Landwirtschaftlichen Hochschule entnommen. Nun ist aber nach den Untersuchungen von Goldstein[1]), die ich auch im vollen Maße bestätigt gefunden habe, kaum eine Eigenschaft eines Stoffes so von seiner Reinheit abhängig, als der Charakter der Lumineszenz einer organischen Verbindung. Nichtsdestoweniger sind die Versuche von Borissow sehr wertvoll zur Orientierung auf dem Gebiete dieser Erscheinungen, deshalb wollte ich auf dieselben an dieser Stelle hinweisen.

Einen neuen Impuls zu Forschungen über Phosphoreszenz der organischen Verbindungen gaben seither zwei wichtige Entdeckungen, und zwar zunächst die Entdeckung der Kathodolumineszenz organischer Körper bei tiefen Temperaturen durch Goldstein. Dieser Forscher hat gezeigt, daß man unter gewissen Bedingungen bei diesen Substanzen sehr charakteristische Spektra der Kathodolumineszenz beobachtet; sodann die Entdeckung der Fluoreszenz des Benzols und seiner Derivate durch Stark[2]). Diese Fluoreszenz, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Vorschein kommt, erlaubt eine tiefere Einsicht in die Beziehungen, welche zwischen chemischer Struktur und Lumineszenz zu bestehen scheinen. Es versprach also auch ein eingehendes Studium der Photolumineszenz dieser Körper bei tiefen Temperaturen interessante Resultate, und ich will hoffen, daß die Tatsachen, welche ich jetzt schon an dieser Stelle mitteilen kann, erweisen, wie aussichtsreich sich die Forschung auf diesem Gebiete gestaltet.

1) Goldstein, Ber. d. Phys. Ges. **6**, 156 u. 185, 1904.
2) Stark, diese Zeitschr. **8**, 81, 1907.

I. Allgemeine Bedingungen der Untersuchungen und Wahl des Materials.

Wie ich schon erwähnt habe, ist der Einfluß der Verunreinigungen auf den Charakter der Lumineszenz einer Substanz sehr bedeutend. Die Untersuchungen von Ph. Lenard und V. Klatt, de Visser u. a. zeigen, daß es sich bei den Phosphoreszenzerscheinungen um die Phosphoreszenz fester Lösungen handelt. Sogenannte ganz reine Körper phosphoreszieren nur ganz schwach, und auch dort ließ sich öfters nachweisen, daß es sich um die Phosphoreszenz einer minimalen Verunreinigung handelte, die durch andere Methoden nicht mehr nachweisbar war (vergl. Waentig[1])). Für die Kathodolumineszenz organischer Substanzen findet auch Goldstein einen sehr großen Einfluß der Verunreinigungen. Er schlägt sogar vor, die Reinheit eines organischen Stoffes vermittels der Kathodolumineszenz zu prüfen. Eine Voruntersuchung zeigte, daß auch die Phosphoreszenzerscheinungen, die bei tieferen Temperaturen an organischen Körpern beobachtet werden, in den allermeisten Fällen einer Verunreinigung zuzuschreiben sind. Sehr charakteristisch ist in dieser Hinsicht der folgende Versuch. Herr Prof. Dr. J. Gyr hat mir eine gewisse Menge von Methylalkohol zur Verfügung gestellt, welcher für andere Zwecke nach ganz speziellen Methoden von ihm gereinigt war[2]). Trotzdem dies Präparat der Einwirkung einer sehr intensiven Quecksilberbogen-Quarzlampe ausgesetzt wurde, konnte man bei der Temperatur von — 190° keine Spur von Phosphoreszenz wahrnehmen. Es genügte aber, den Methylalkohol offen eine Stunde der Zimmerluft auszusetzen, um bei denselben Bedingungen zwar eine sehr schwache, aber doch

1) Waentig, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 435, 1905.
2) J. Gyr, Über Veresterung, Esterverseifung und Salzbildung bei arylierten Essigsäuren, Habilitationsschrift, Freiburg (Schweiz), 1908.

Ich erlaube mir, an dieser Stelle meinen Kollegen A. Bistrzycki, T. v. Estreicher und J. Gyr meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie durch Überlassung mancher wertvollen Präparate diese Untersuchung gefördert haben. —

mit ausgeruhtem Auge ganz merkbare Phosphoreszenz zu beobachten. Es wurden daher alle zur Untersuchung gelangenden Substanzen in möglichst gereinigtem Zustande benutzt und jedesmal auf ihre Reinheit durch sorgfältige Bestimmung des Siedepunktes bezw. des Schmelzpunktes geprüft. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die meisten organischen Substanzen, obwohl sie einen richtigen Siedepunkt bezw. Schmelzpunkt aufweisen, nicht absolut rein sind. Sie enthalten fast immer Spuren von anderen Substanzen, die mit Hilfe gewöhnlicher Methoden nicht entdeckt werden können. Um uns daher vor Trugschlüssen zu bewahren, habe ich zunächst die Untersuchung auf das Studium von verhältnismäßig verdünnten alkoholischen Lösungen beschränkt. Es zeigte sich nämlich ganz allgemein, daß eine alkoholische Lösung einer organischen Substanz, welche bei der Temperatur von -190^0 phosphoreszierend ist, für eine bestimmte Konzentration ein gewisses Maximum der Intensität aufweist. Dieses Optimum der Phosphoreszenz liegt für die meisten Substanzen bei einer Konzentration von ca. **0,05** *n*. Von diesem Optimum an nimmt die Intensität der Phosphoreszenz im allgemeinen sehr schnell mit der Verdünnung ab. Wenn man also eine Lösung bei der Verdünnung von 0,05 *n* untersucht, so ist zu erwarten, daß die eventuelle Verunreinigung, welche in dem gereinigten Körper sich nur in sehr kleiner Quantität befinden kann, in dieser Lösung so verdünnt vorkommt, daß ihre eigene Phosphoreszenz kaum die Haupterscheinung beeinflussen kann.

Es ist aber notwendig, noch eines zu beachten. Bekanntlich kann das Licht zahlreiche und mannigfaltige chemische Wirkungen auf organische Substanzen ausüben. Da bei unseren Untersuchungen die Körper kräftigen ultravioletten Strahlungen ausgesetzt wurden, so mußte eine Voruntersuchung durchgeführt werden in bezug auf eventuelle Veränderungen, welche unter dem Einfluß des Lichtes die untersuchten Substanzen erleiden. Bei einigen Substanzen wurden Veränderungen infolge der Belichtung direkt beobachtet. So färben sich z. B. die farblosen alkoholischen festen Lösungen von Oxyphenolen, Amidophenolen, Diphenylamin u. a. bei der Siedetemperatur der Luft ganz merklich unter Einwirkung der ultravioletten Strahlen des Quecksilberlichtbogens. Bei einigen von diesen Substanzen ist diese Färbung bleibend, bei anderen liegt hier eine besondere Art der Stobbeschen Phototropie vor. Erwärmt man nämlich diese letzteren Lösungen bis zum Flüssigwerden, so verschwindet die Färbung. Diese an und für sich interessante Erscheinung wurde vorläufig nicht näher untersucht, wenn auch prinzipiell eine enge Verwandtschaft zwischen den Phosphoreszenzerscheinungen und den Erscheinungen der Phototropie zu vermuten wäre. Alle Substanzen, welche unter Wirkung des Lichtes sich färben, wurden vorläufig von der Untersuchung ausgeschlossen.

II. Qualitative Untersuchungen. Abhängigkeit der Intensität der Phosphoreszenz von der chemischen Konstitution.

Die Versuchsanordnung war die folgende: in einen flachen, gegen Erwärmung geschützten Behälter für flüssige Luft konnten drei bis sechs kleine Porzellannäpfe gestellt werden. Dieselben waren ganz von flüssiger Luft umgeben und enthielten die zu untersuchenden alkoholischen Lösungen. Nachdem diese längere Zeit in flüssige Luft eingetaucht waren, so daß man sicher annehmen konnte, daß sie bereits die Temperatur der flüssigen Luft angenommen hatten, wurden sie von oben mit einer Quarzquecksilber-Bogenlampe von Heraeus belichtet. Die Belichtung dauerte immer je 15 Sekunden. Sodann wurde der die Lampe speisende Strom unterbrochen und eine Vergleichsuntersuchung über die Intensität und Dauer der Phosphoreszenz ausgeführt. Diese Untersuchung wurde stets mit ausgeruhten Augen durchgeführt, indem einer von uns alle Manipulationen ausführte, und der andere nur im Augenblick der Beobachtung die Augen öffnete. Diese in voller Dunkelheit abwechselnd von einigen Beobachtern ausgeführten Untersuchungen wurden vielmals wiederholt und nur übereinstimmende Daten notiert.

Auf diese Weise wurden folgende Beobachtungen gemacht:

I. 0,1 *n*-Lösung von Ortho-, Meta- und Paraxylol:

Farbe der Phosphoreszenz: violett. Größte Intensität[1]) der Phosphoreszenz zeigt die Paraverbindung, sodann die Meta- und die schwächste die Orthoverbindung. Dieselbe Reihenfolge gilt auch für die Dauer der Phosphoreszenz.

II. 0,1 *n*-Lösungen von den drei Kresolen:

Farbe der Phosphoreszenz violett. Reihenfolge der Intensität und der Dauer der Phosphoreszenz: 1. Para-, 2. Meta-, 3. Orthoverbindung.

III. 0,1 *n*-Lösungen der drei Kresolmethyläther:

Violette Phosphoreszenz und dieselbe Reihenfolge wie vorher in bezug auf Intensität und Dauer der Lichterscheinung. Die Differenz

1) Jedesmal, wo ich schlechtweg von der Intensität der Phosphoreszenz spreche, verstehe ich die unmittelbar nach der Belichtung beobachtete Intensität.

zwischen der Meta- und Orthoverbindung ist aber weniger ausgeprägt.

IV. 0,005 *n*-Lösungen von Ortho-, Meta- und Paranitranilin:

Sehr kurze, aber sehr intensive goldgelbe Phosphoreszenz. Sowohl die Intensität wie die Dauer der Erscheinung ist bei dem Paranitranilin am größten. Ein Unterschied zwischen der Meta- und Orthoverbindung ist kaum nachweisbar.

V. Ortho-, Meta- und Paranitrophenol; Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoesäure:

Ortho-, Meta- und Paranitrotoluol geben erst in äußerster Verdünnung eine schwache, gelbliche Phosphoreszenz, welche sehr kurz andauert. Man kann trotzdem beobachten, daß die Paraverbindung immer die intensivste und am längsten dauernde Lichterscheinung gibt.

VI. Ortho-, Meta- und Paratoluidin in 0,1 *n*-Lösung ergeben eine sehr schöne blauviolette, andauernde Phosphoreszenz. Diese Substanzen eignen sich sehr zur Demonstration der Lichterscheinung. Dieselbe Reihenfolge in bezug auf Intensität und Dauer.

VII. 0,1 *n*-Lösungen von:

a) Orthoamidobenzoesäure ergeben eine hellblaue Phosphoreszenz;

b) Metaamidobenzoesäure eine gelbgrüne und

c) von Paraamidobenzoesäure eine violettblaue Erscheinung.

VIII. Brenzkatechin phosphoresziert dunkelviolett, Resorzin grünlich, Hydrochinon hellblau.

In allen diesen Fällen ergeben die Paraverbindungen die intensivste und am längsten andauernde Lichterscheinung.

IX. Es wurden weiter untersucht 0,1 *n*-Lösungen von: Benzol, Toluol, Benzoesäure, Anilin, Anilinchlorhydrat, Phenol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Ortho-, Meta- und Parachlortoluol. Der Vergleich der Phosphoreszenz dieser Körper untereinander wie auch mit der der vorher untersuchten ergibt folgende Regeln:

a) Bei Einführung einer einzigen Gruppe in den Benzolkern wird die Intensität der Phosphoreszenz, die man sofort nach der Unterbrechung der erregenden Lichtquelle beobachtet, durch folgende Gruppen verstärkt:

$$OH,\ COOH,\ CH_3,\ NO_2.$$

b) Die Einführung des Chlors schwächt die Phosphoreszenz.

c) Bei Einführung mehrerer Gruppen kann eine verstärkende Wirkung nur dann mit Sicherheit konstatiert werden, wenn die Gruppen in Parastellung zueinander stehen.

d) Die abschwächende Wirkung des Chlors ist auch am größten, wenn derselbe sich in Parastellung zu einer schon eingeführten Gruppe befindet.

III. Der allgemeine Charakter der beobachteten Emission. Momentane und progressive Phosphoreszenz.

Schon im Jahre 1907 ist es mir gelungen, zu zeigen, daß die meisten Spektra der Phosphoreszenz der alkoholischen Lösungen organischer Substanzen bei niedrigen Temperaturen einen diskontinuierlichen Charakter besitzen, die Erscheinung zeigt also in dieser Hinsicht eine gewisse Analogie mit den im Jahre 1904 von Goldstein entdeckten diskontinuierlichen Spektra der Kathodolumineszenz fester organischer Körper bei tiefen Temperaturen. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß auch noch in einer anderen Richtung eine Ähnlichkeit zwischen beiden Erscheinungen zu finden ist: Der Bau des Spektrums der Phosphoreszenz hängt von der Dauer der Belichtung ab.

Eine Untersuchung konnte in folgender Anordnung ausgeführt werden (Fig. 1): In einem vollständig geschlossenen Kasten befindet sich

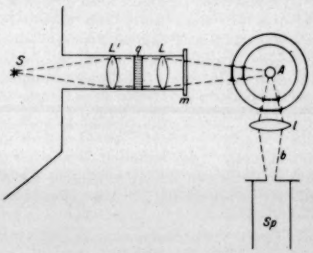


Fig. 1.

die Lichtquelle *S*. Als solche wurde entweder eine Heraeussche Quecksilberbogenlampe oder eine kondensierte Funkenentladung zwischen Zink- und Aluminiumelektroden benutzt. Diese Lichtquelle wird vermittels eines Linsensystems *L* auf die zu untersuchende Substanz *A* projiziert. Das Linsensystem *L* besteht aus zwei Quarzlinsen von 8,2 cm Durchmesser und 16,9 cm Brennweite. Zwischen die beiden Linsen kann ein doppelwandiges Quarzgefäß eingeschoben werden, um eventuell Lichtfilter in den Gang der Strahlen einschalten zu können. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem aus Quarz für diese Zwecke von Heraeus angefertigten Dewarschen Gefäße. In einigen Fällen wurde ein Dewarsches Gefäß besonderer Form gebraucht, welches meines Wissens zum

erstenmal von J. Becquerel angegeben worden ist. Wir bezeichnen diese Gefäße mit I und II und ihre Konstruktion ist aus der Fig. 2 er-

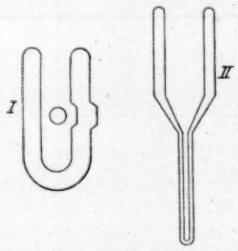


Fig. 2.

sichtlich. Zwischen die Substanz und die Lichtquelle konnte ein Momentverschluß eingeschaltet werden, so daß man die Zeit der Belichtung beliebig wählen konnte, selbstverständlich mit der kürzesten Schließungszeit des Momentverschlusses beginnend, welche für den benutzten Verschluß ca. $^1/_{100}$ Sekunden beträgt. Das Bild der Substanz wird mit einer Linse von kurzer Brennweite auf den Spalt b eines lichtstarken Spektrophotometers projiziert; der zweite Spalt (in der Figur nicht gezeichnet) wird durch eine Hilfslichtquelle beleuchtet. Diese besteht aus einem Metallfadenglühlämpchen, welches ganz in einem Gehäuse eingeschlossen ist. Zwischen dem Lämpchen und dem Spalt befinden sich zwei kleine Nicolsche Prismen, die in bekannter meßbarer Weise das Vergleichslicht abzuschwächen erlauben.

Mit dieser Vorrichtung konnte nun eine Anzahl von verdünnten alkoholischen Lösungen aromatischer Substanzen näher untersucht werden und ergaben die Beobachtungen folgende Resultate:

1. Wird im Dewarschen Gefäß die Lösung durch Eintauchen in flüssige Luft genügend abgekühlt, so genügt schon eine ganz kurze Belichtung, um ein Phosphoreszieren der festen Lösung hervorzurufen. Dauert aber die Belichtung nicht länger als einen Bruchteil der Sekunde ($^1/_{10}$ bis $^1/_4$ je nach der Substanz), so erscheint das Spektrum kontinuierlich. Bei einigen Substanzen sind zwar gewisse Intensitätsunterschiede in den verschiedenen Teilen des Spektrums bemerkbar, so z. B. bei den Lösungen der aromatischen Phenole und Oxyphenole, aber die Emission ist verteilt auf einen großen Teil des sichtbaren Spektrums, und zwar vom violetten Ende an bis weit nach dem roten Ende zu. So kann man z. B. bei der Benzollösung einer Substanz, welche im Vergleich zu anderen Substanzen ein Spektrum dieser Phosphoreszenz besitzt, welches nicht weit nach dem roten Ende hinreicht, mit ausgeruhtem Auge eine Emission noch bei ca. 600 $\mu\mu$ beobachten. Bei anderen Substanzen, welche in dem violetten Teil des sichtbaren Spektrums absorbieren, wie z. B. die Nitrokörper, fängt die Phosphoreszenzemission unmittelbar dort an, wo die Absorption aufhört. Es liegt wohl die Ursache davon in der schon von Stark bei seinen Fluoreszenzversuchen beobachteten Autoabsorption. Wenn man nämlich die Lösung immer verdünnter nimmt, so rückt die Phosphoreszenzemission dieser Körper gegen das violette Ende zu[1]). Die Grenzen dieses Spektrums für verschiedene Substanzen sind mit Genauigkeit schon deswegen schwer zu bestimmen, weil sie von der augenblicklichen Empfindlichkeit des Auges abhängig sind. Da ich in der Zukunft hoffe, in der Lage zu sein, auf photographischem Wege diese Grenzen zu bestimmen, so habe ich die Bestimmung vorläufig unterlassen.

Diese Emission, welche sozusagen momentan entsteht, entspricht den von Lenard bei seinen Untersuchungen über Phosphoreszenz der Erdalkalisulfide gefundenen Momentanbanden. Auch hier finden wir, daß diese Art Phosphoreszenz nur sehr kurz andauert. Wir werden sie daher künftig als momentane Phosphoreszenz bezeichnen.

Schon beim bloßen Anblick dieser Art der Phosphoreszenz bemerkt man, daß die Dauer der Emission in verschiedenen Spektralregionen verschieden sein muß, denn die Farbe der Phosphoreszenz ändert sich mit der Zeit. Eine Untersuchung im Spektralapparat ergab, daß bei allen untersuchten Substanzen (40 Substituenten des Benzols) die langwellige Emission schneller verschwindet, als die den kürzeren Wellen entsprechende. Diese überraschende Tatsache kann einem größeren Auditorium sehr leicht demonstriert werden. Es eignet sich dazu am besten eine verdünnte Lösung von Anilin. Erregt man die momentane Phosphoreszenz auf einer größeren Fläche der kalten festen Lösung und bedeckt sodann rasch die eine Hälfte der Fläche mit einem Gelbfilter, die andere Hälfte mit einem Blaufilter, so ist diese letztere viel länger sichtbar als die erstere. Bei Anilin wurde auch ein quantitativer Versuch gemacht. Die Lösung von 0,05 n in Alkohol wurde bei der Siedetemperatur der Luft $^1/_4$ Sekunde der Einwirkung der Heraeus-

1) Auf diese Autoabsorption lassen sich gewisse in der letzten Zeit von Bruninghaus (Le Radium **8**, 147, 1911) an der Kathodolumineszenz beobachteten Tatsachen zum größten Teil auch zurückführen.

lampe ausgesetzt. Durch das Gelbfilter sah man den Körper nur 2 Sekunden leuchten, durch das Blaufilter 9 Sekunden. Diese Zahlen beanspruchen keine absolute Genauigkeit, weil sie ja auch von der Empfindlichkeit des Auges abhängen, ich führe dieselben nur an, um die Größenordnung der Dauer der Erscheinung, die hier in Betracht kommt, anzugeben.

2. Lassen wir nun die Einwirkung der ultravioletten Strahlen länger andauern (über eine Sekunde), so bemerken wir, daß auf dem beinahe kontinuierlichen Grunde des Spektrums der momentanen Phosphoreszenz schmale Emissionsbanden zum Vorschein kommen. Die Intensität dieser neuen Phosphoreszenzbanden nimmt mit der Dauer der erregenden Belichtung zunächst progressiv zu, um sich schließlich asymptotisch einem Maximalwert der Intensität zu nähern. Wir wollen im folgenden diese Art von Phosphoreszenz als progressive Phosphoreszenz bezeichnen.

Die Emission der progressiven Phosphoreszenz dauert länger an, als die der momentanen. In dieser Hinsicht scheint das hier beobachtete Phänomen ganz analog zu sein den bei den Erdalkaliphosphoren von Lenard und Klatt[1]) beobachteten Dauerbanden. Ähnlich wie dort scheinen die Banden, welche eine längere Zeit zur Erregung beanspruchen, diejenigen zu sein, welche auch länger leuchten. Alle weiteren Beobachtungen ergeben aber, daß man die progressive Phosphoreszenz, als eine von der momentanen verschiedene Erscheinung ansehen muß: Die Banden der progressiven Phosphoreszenz können je nach der Temperatur kürzer oder länger nachleuchten, immer sehen wir aber bei der Belichtung das aus feinen Banden bestehende Spektrum der progressiven Phosphoreszenz sich mit der Zeit über das schon vorhandene, beinahe kontinuierliche Spektrum der momentanen ausbreiten. Auch wenn das Spektrum der momentanen Emission schon längst verschwunden ist, beobachtet man noch deutlich im Spektroskop die feinen Banden der progressiven Phosphoreszenz. Daß vermutlich ähnliche Verhältnisse in gewissen Fällen auch bei Erdalkaliphosphoren vorliegen, scheinen gewisse Beobachtungen von A. Werner über den Abfall der Phosphoreszenz bei diesen Körpern zu beweisen.

Der Unterschied zwischen der momentanen und progressiven Phosphoreszenz tritt deutlich hervor, wenn wir die Leuchterscheinungen bei verschiedenen Temperaturen beobachten. Oberhalb einer gewissen Temperatur (— 140° bis — 150° je nach der Substanz) kann überhaupt keine Phosphoreszenz beobachtet werden. Diese Grenztemperatur liegt im allgemeinen viel niedriger als die Schmelzpunkte der untersuchten alkoholischen Lösungen[1]). Die alkoholischen Lösungen werden schon bei ca. — 125° zähflüssig und erstarren bei ca. — 130° zu einer harten glasigen Masse. Werden diese Lösungen weiter abgekühlt, so beobachtet man öfters schon bei einer Temperatur von — 135° ein Zerspringen der glasigen Masse unter Bildung fester Kristalle. Es gelingt aber auch öfters, dieselben Lösungen bis zur Temperatur von — 190° vorsichtig abzukühlen, ohne daß die glasige Masse springt. Diese an und für sich interessanten Zustandsänderungen haben aber augenscheinlich nichts Gemeinsames mit dem Auftreten der Phosphoreszenz. Dieselbe tritt ein unterhalb einer bestimmten Temperatur, welche für verschiedene in Alkohol gelöste Substanzen nur wenig variiert. Ob die momentane Phosphoreszenz bei höherer Temperatur als die progressive eintritt, konnte man bis jetzt mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht mit Sicherheit feststellen. Eine Reihe von Beobachtungen scheint aber darauf hinzudeuten. In keinem Falle aber habe ich mit noch so ausgeruhten Augen eine Phosphoreszenz bei den untersuchten alkoholischen Phosphoren oberhalb von — 145° beobachtet. Wenn man jetzt die Emissionseigenschaften dieser Phosphore im Intervall von ca. — 145° und — 190° näher untersucht, so merkt man einen deutlichen Unterschied zwischen der momentanen und der progressiven Phosphoreszenz. Die Dauer der ersteren ändert sich nur unmerkbar bei der Abkühlung des alkoholischen Phosphors. Die Dauer der progressiven Phosphoreszenz ändert sich dagegen sehr stark, und zwar in dem erwähnten Intervall der Temperatur nimmt mit der Abnahme der Temperatur die Dauer durchweg zu. Es zeigt sich dabei, daß diese Zunahme der Phosphoreszenzdauer verschieden ist, je nach der im Alkohol gelösten Substanz, und daß sie bei derselben Substanz mit der Lage der Phosphoreszenzbande im Spektrum variiert.

Alle diese Verhältnisse können bequem in folgender Anordnung studiert werden: Ein Dewarsches Gefäß aus Uviolglas, welches die in der Fig. 2 angegebene Form besaß, wurde bis zum Striche A mit der zu untersuchenden alkoholischen Lösung gefüllt. Sodann wurde

1) Lenard und Klatt, Ann. d. Phys. 15, 222 u. f., 1904.

1) Wir wollen in Zukunft entsprechend der von Lenard und Klatt eingeführten Nomenklatur diejenigen alkoholischen Lösungen, welche fluoreszieren, alkoholische Fluore, diejenigen, welche phosphoreszierend sind, alkoholische Phosphore nennen.

auf diese letztere vorsichtig flüssige Luft aufgegossen. Es wird der oberste Teil der Lösung fest, und, wie man sich vermöge verschieden tief eingetauchter Thermoelemente überzeugen kann, stellt sich nach einer gewissen Zeit ein stationärer Zustand ein, bei welchem die Temperatur von A nach B allmählich abnimmt. Das Röhrchen AB des Dewarschen Gefäßes konnte in vertikaler Richtung vor dem Spalt des Photometers verschoben werden und so konnten Teile desselben alkoholischen Phosphors von verschiedener Temperatur nacheinander untersucht werden. Nebenbei sei bemerkt, daß nur solche Substanzen bei dieser Anordnung benutzt werden können, bei welchen das Gebiet der diskontinuierlichen Absorption in das Gebiet der von Uviolglas durchgelassenen Strahlen fällt. Nur solche Substanzen geben bei dieser Belichtungsart eine deutliche progressive Phosphoreszenz. Andere, wie z. B. Benzol, geben zwar eine schwache momentane Emission, aber im Spektroskop sind keine Banden der progressiven wahrzunehmen. Um das Anklingen einer Bande der progressiven Phosphoreszenz zu untersuchen, wurde dieselbe aus dem Gesamtspektrum durch die Schieberobjektive des Spektrophotometers abgesondert. Die Vergleichslichtquelle wurde zunächst so eingestellt, daß sofort nach der Unterbrechung einer längeren Belichtung das Phosphoreszenzfeld und das Vergleichsfeld im Photometer gleich hell erscheinen. Sodann wurde die Vergleichslichtquelle auf die Hälfte der Lichtintensität gebracht und die Belichtungszeit gemessen, welche notwendig war, um die Bande auf diese neue Intensität zu bringen. Es zeigte sich, daß in dem untersuchten Temperaturgebiet (bis -190^0) die Anklingungsdauer bei der Abnahme der Temperatur zunimmt, es nimmt aber auch die maximale Intensität der einzelnen Banden zu. In ganz analoger Weise konnte auch das Abklingen beobachtet und die schon vorher erwähnten Resultate gefunden werden.

IV. Die Spektra der progressiven Phosphoreszenz.

Die Untersuchung der Spektra der progressiven Phosphoreszenz wurde auf photographischem Wege ausgeführt. Ihre direkte spektroskopische Beobachtung — soweit sie überhaupt möglich wäre — hätte sich nur auf den sichtbaren Teil erstrecken können, während das Studium des im Ultraviolett liegenden Anteiles sehr erwünscht war. Nach der Prüfung verschiedener Arbeitsweisen hat sich die folgende als die bequemste erwiesen:

Die zur Abkühlung der Lösungen benutzte flüssige Luft befand sich in einem kelchförmigen Dewarschen Gefäße, das in eine hölzerne, mit Watte gefüllte Schachtel gestellt und so thermisch isoliert wurde. Auf dieses Gefäß wurde ein Deckel aus Pappe mit einer Öffnung von ungefähr 10 cm Durchmesser gelegt, in welche eine Porzellanschale von beinahe demselben Durchmesser mit der zu untersuchenden Lösung gebracht wurde. Bei solcher Anordnung war die Porzellanschale ganz von flüssiger Luft umgeben. Nach einiger Zeit, nachdem die Temperatur der Lösung konstant geworden ist, wobei die letztere fest wurde, wurde das Gefäß unter die Quarzquecksilberbogenlampe von Heraeus (Gleichstrom von 110 V. 6 Amp.) gestellt. Die Lampe selbst befand sich in einer großen Schachtel, deren Boden mit einer Öffnung versehen war; in diese Öffnung wurde ein photographischer Momentverschluß eingepaßt. Dies erlaubte die Zeit der Belichtung der Substanz zu regeln, ohne die Lampe zu löschen. Die Fixierung des Spektrums auf der Platte wäre bei nur einmaliger Exposition derselben nicht hinreichend gewesen; sie ließ sich jedoch dadurch ermöglichen, daß die Phosphoreszenz oftmals aufs neue erregt und ihr Spektrum unter stets gleichen Bedingungen immer wieder auf derselben Platte fixiert wurde. Für die Aufnahmen wurde ein nach O. Reichenheim[1]) von der Firma R. Fueß in Steglitz konstruierter Quarzspektrograph verwendet. Die Dispersion des Apparates ist allerdings ziemlich gering (es entsprechen je nach dem Ende des untersuchten Bezirkes etwa 18 $\mu\mu$ bis 10 $\mu\mu$ einem Millimeter der Platte), dagegen ist er sehr lichtstark. Der Apparat wurde schräg gestellt, ungefähr unter einem Winkel von 60^0—70^0, um die Aufnahmen der leuchtenden Substanz in der horizontal gestellten Schale zu ermöglichen. Vor dem Spalt des Spektrographen wurde ebenfalls ein photographischer Momentverschluß angebracht, der während der Belichtung der Substanz geschlossen blieb. Es wurde auf Platten von der Firma Wratten & Wainwright in Croydon photographiert.

Behufs Ausmessung der Spektren wurde die von Exner und Haschek[2]) angegebene Projektionsmethode benutzt. Dieselbe hat sich bei der Ausmessung der unscharf begrenzten Banden ausgezeichnet bewährt. Die mittlere Genauigkeit betrug für den ultravioletten Teil der Spektren $+2\,\mu\mu$; für die weniger brauchbaren, wo die Dispersion kleiner ist, beträgt sie $+3\,\mu\mu$. Die Resultate der Ausmessung sind in Tabelle I zusammengestellt, in welcher auch zum Vergleich einige Daten über die Absorptionsspektra und

1) O. Reichenheim, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **28**, 340, 1908.
2) F. Exner und E. Haschek: Wellenlängen-Tabellen. Leipzig u. Wien 1902.

Tabelle I.

Substanz	Progressive Phosphoreszenz: Wellenlängen λ in $\mu\mu$	Progressive Phosphoreszenz: Schwingungszahlen in $1/\lambda$	Anzahl der Banden	Fluoreszenz bei gewöhnlicher Temperatur: Schwingungszahlen in $1/\lambda$	Selektive Absorption: Schwingungszahlen in $1/\lambda$	Anzahl der bekannt. Absorptionsbanden	Allgemeine Bemerkungen
Benzol	435, 429, 419, 413, 402, 397, 385, 380, 371, 365, 357, 352, 346, 339.	230, 233, 239, 242, 249, 252, 260, 263, 270, 274, 280, 284, 289, 295.	14	332,5—373,6[1]	371, 383, 391, 401, 411, 421, 428.	7[2]	Die Phosphoreszenzbanden 346 $\mu\mu$ und 339 $\mu\mu$ sind sehr schwach.
Toluol	412, 406, 389, 380, 365, 358, 346.	242, 246, 257, 263, 275, 280, 289.	7	305,0—372[1]	366—383	3[2]	Die Banden der progressiven Phosphoreszenz sind viel weniger scharf, als die Banden bei dem Benzol.
Äthylbenzol	412, 405, 387, 378, 364, 358, 345.	242, 246, 258, 265, 274, 280, 290.	7	300,0—374[1]	367—384	3[2]	
n-Propylbenzol	413, 405, 389, 379, 365, 385, 344.	242, 247, 257, 264, 274, 280, 290.	7	308,0—370,0	368—425	?[1]	
o-Xylol	413, 407, 400, 390, 383, 378, 367, 361, 356, 348.	242, 246, 250, 257, 261, 265, 272, 277, 281, 287.	10	298,0—370[4]	365—403	?[1]	Ziemlich diffuse Phosphoreszenzbanden. Bei der Ortho- und Paraverbindung weniger diffus, als bei der *m*-Verbindung.
m-Xylol	423, 416, 409, 397, 388, 382, 373, 367, 361, 354.	236, 240, 245, 252, 257, 262, 268, 272, 277, 283.	10	296,7—366,3[4]	370—412	?[1]	
p-Xylol	427, 419, 412, 401, 395, 389, 377, 370, 365, 355.	234, 238, 242, 249, 253, 257, 265, 270, 274, 282.	10	294,1—363,6[4]	366, 373, 377, 381, 385, 393, 397, 400, 404, 408.	10[2]	
Mesitylen	(?) 400, 392, 385, 376, 369, 362, 357.	(?), 250, 255, 260, 266, 271, 276, 281.	?	—	—	—	Diffuse Phosphoreszenzbanden. Die Fragezeichen entsprechen Banden, welche nicht meßbar waren.
Pseudokumol	427, (?), 412, 400, (?), 388, 377, (?), 365, 356.	234, (?), 243, 250, (?), 258, 265, (?), 274, 281.	10	—	—	—	
Phenol	408, 396, 383, (?), 371, 361, 351.	245, 253, 261, 270, 277, 285.	6 + (?)	275—350[1]	347—420	(?)	6 scharfe Phosphoreszenzbanden und einige nicht meßbare diffuse Banden.
Cymol	(?), 397, 385, 373, (??), 364, 353.	(?), 252, 260, 268, (??), 275, 284.	?	—	—	—	
o-Kresol	397, 385, 374, 365, 353, (?).	252, 260, 267, 275, 283.	5 + (?)	260—348,5[1]	—	—	
m-Kresol	408, 397, 385, ? 373, 362, 354.	245, 252, 260, ? 268, 276, 283.	6 + (?)	260—350	—	—	
p-Kresol	411, 398, 385, ? 373, 363.	243, 251, 260, ? 268, 278.	5 + (?)	—	342—414	(?)[1]	
Xylenol (1:4:5)	401, 389, 378, 366, 357.	249, 257, 265, 273, 280.	5	—	—	—	Ziemlich scharfe Phosphoreszenzbanden.
o-Kresolmethyläther	385, 376, 362, 355, (?).	260, 266, 276, 281, (?).	4 + (?)	—	348—417	(?)[1]	
m-Kresolmethyläther	400, 390, 377, 366, 357, (?).	250, 257, 265, 273, 280, (?).	5 + (?)	—	348—418	(?)[1]	
p-Kresolmethyläther	412, 400, 390, 377, 366, (?).	242, 250, 257, 265, 273, (?).	5 + (?)	—	—	—	
Anilin	424, 411, 396, 383, 372.	236, 263, 272, 278, 288.	5	246—320	328—385	?[3]	Sehr breite Phosphoreszenzbanden.
Benzylamin	391, 380, 367, 360, 347.	256, 363, 372, 378, 288.	5	323—368	—	—	Toluolähnliches Phosphoreszenzspektrum.

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Substanz	Progressive Phosphoreszenz: Wellenlängen λ in $\mu\mu$	Progressive Phosphoreszenz: Schwingungszahlen in $1/\lambda$	Anzahl der Banden	Fluoreszenz bei gewöhnlicher Temperatur: Schwingungszahlen in $1/\lambda$	Selektive Absorption: Schwingungszahlen in $1/\lambda$	Anzahl der bekannt. Absorptionsbanden	Allgemeine Bemerkungen
Benzoesäure	416, 405, 391, 379, 366.	240, 247, 256, 264, 273.	5	255—320	354—385	? [1]	Ziemlich scharfe Banden.
o-Toluylsäure	417, 404, 392, 379, 367.	239, 247, 255, 264, 272.	4	—	—	—	Derselbe Charakter des Phosphoreszenzspektrums wie bei Benzoesäure.
m-Toluylsäure	425, 412, 400, 386, 374.	235, 243, 250, 259, 267.	5	—	—	—	
p-Toluylsäure	424, 410, 398, 384, 373.	235, 244, 251, 261, 268.	5	—	—	—	
o-Oxybenzoesäure	—	—	—	208—266	304—383	? [1]	Breite, diffuse, schwer meßbare Banden.
m-Oxybenzoesäure	—	—	—	225—305	311—372	(?) [1]	
p-Oxybenzoesäure	433, 421, 405, 392, 379.	231, 238, 247, 255, 264.	?	245—310	366—426	? [1]	
Phenylessigsäure	386, 379, 364, 357, 344.	259, 264, 275, 280, 291.	5	314—370	—	—	Toluylähnliches Spektrum.
Benzonitril	451, 441, 431, 421, 412, 405, 395, 387, 381, 371.	222, 227, 232, 238, 243, 247, 253, 258, 263, 270.	10	280—359	358—408	? [1]	Sehr deutlich gesonderte Banden, gegen Rot ein wenig diffus.
o-Tolunitril	(?), (?), (?), 426, 418, 411, 400, 393, 380, 375.	(?), (?), (?), 235, 239, 243, 250, 255, 259, 267.	10	266—348	346—406	? [1]	
m-Tolunitril	465, 455, 444, 433, 423, 416, 405, 396, 391, 379.	215, 220, 225, 231, 236, 240, 247, 252, 256, 264.	10	—	—	—	
p-Tolunitril	460, 452, 445, 429, 422, 415, 402, 395, 389, 387.	217, 221, 225, 233, 237, 241, 249, 253, 257, 265.	10	285—357	354—382	? [1]	

Die Schwingungszahlen der Fluoreszenzbanden bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch die Schwingungszahlen der Absorption sind folgenden Autoren entnommen:

1) H. Ley und K. v. Engelhardt, Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 1, 1910.
2) W. Mies, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 357, 1909.
3) Hartley, Kaysers Handbuch der Spectroscopie, Bd. 3, 1905.
4) Stark, diese Zeitschr. **8**, 81, 1907.

Fluoreszenzspektra bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen sind: Die Zahlen für die Wellenlängen der Phosphoreszenzbanden entsprechen dem Maximum der Schwärzung auf der photographischen Platte mit Rücksicht darauf, daß sich diese Stelle der Bande besser ausmessen ließ als der verschwommene Rand, es ist dies zirka die Mitte der Phosphoreszenzbande.

Außer den in der Tabelle angeführten Körpern wurden noch folgende Substanzen untersucht: das Xylenol 1 : 2 : 4; die drei isomeren Toluidine, das Methylanilin, das Äthylanilin, das Dimethylanilin und die drei isomeren Aminobenzoesäuren. Alle diese Körper geben sehr verschwommene, breite Banden der progressiven Phosphoreszenz, welche die momentane verdecken. Es ist unmöglich, dieselben auszumessen. —

Aus der vergleichenden Betrachtung der Spektrophotogramme, sowie aus der Tabelle I, ersehen wir, das die Spektra der progressiven Phosphoreszenz der verschiedenen Substituenten des Benzols regelmäßig und ähnlich aufgebaut sind. Alle erscheinen als eine Art von Transformation des Spektrums des Benzols, welches, wie Tabelle 2 zeigt, sehr regelmäßig aus Doppelbanden aufgebaut erscheint.

Tabelle II.

Schwingungszahlen und Schwingungszahl-Differenzen der Emissionsbanden der progressiven Phosphoreszenz bei Benzol.

230		3		233
	9		9	
239		3		242
	10		10	
249		3		252
	11		11	
260		3		263
	10		11	
270		4		274
	10		10	
280		4		284
	9		11	
289		6		295

Dabei entsprechen bei bestimmten Substitutionen den Doppelbanden des Benzols auch Doppelbanden; bei anderen, wie z. B. bei Xylolen und Nitrilen, entsprechen den Doppelbanden Tripelbanden. Ganz allgemein kann man im Vergleich zu Benzol von folgenden Regeln sprechen.

Die Einführung einer oder mehrerer Gruppen in den Benzolkern bewirkt:

a) Eine Verminderung der Anzahl der Doppel- oder Tripelbanden.
b) Die einzelnen Banden werden weniger scharf, als die Phosphoreszenzbanden des Benzols.
c) Die äußersten Banden im Ultraviolett erscheinen nach Rot verschoben.
d) Durch Einführung irgendeiner Gruppe in den Benzolkern wird das Gebiet des progressiven Phosphoreszenzspektrums schmäler.

V. Progressive Phosphoreszenz und chemische Konstitution.

Die Veränderungen, welche im Spektrum der progressiven Phosphoreszenz des Benzols und seiner Derivate durch Eintritt verschiedener substituierender Gruppen hervorgebracht werden, scheinen einen ausgeprägt konstitutiven Charakter zu tragen. Im folgenden will ich auf einige bezügliche Gesetzmäßigkeiten aufmerksam machen.

In ähnlicher Weise, wie es schon H. Ley und K. v. Engelhardt bei der Beobachtung der ultravioletten Fluoreszenz gefunden haben, ist auch im Falle der progressiven Phosphoreszenz die Wirkung eines Substituenten in einer Seitenkette eine beinah verschwindende, im Vergleich zur Wirkung desselben Substituenten im Benzolkern selbst. So z. B. zeigen die aromatischen Amine, wie Anilin und die drei isomeren Toluidine, im Gegensatz zum Benzol ein Phosphoreszenzspektrum, welches durch sehr breite diffuse Banden charakterisiert ist. Dagegen ist das Spektrum des Benzolamins, einer Verbindung, die aus Toluol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms in der Seitenkette durch die Aminogruppe entsteht, ganz ähnlich dem Phosphoreszenzspektrum des Toluols; die starke bandenverbreitende Wirkung der Aminogruppe kommt hier nicht zum Ausdruck. Auch ist das Spektrum der drei isomeren Kresole von demselben Typus wie dasjenige des Phenols, dagegen zeigt Benzylalkohol ein toluolähnliches Spektrum.

Betrachten wir nun die Wirkung einer Substitution im Benzolkern, so dürfen wir analog den von H. Ley eingeführten Ausdrücken bathoflor und hypsoflor die Ausdrücke bathophosphorisch und hypsophosphorisch gebrauchen. Entsprechend dem verschiedenen Charakter der progressiven Phosphoreszenz und der ultravioletten Fluoreszenz würde jedoch hier die vorgeschlagene Bezeichnung in einem besonderen Sinne gebraucht, den wir nachstehend präzisieren wollen.

Wie schon oben bemerkt, verschiebt bei Monosubstitutionsprodukten des Benzols jede bis jetzt untersuchte Substitutionsgruppe das ultraviolette Ende des Benzolphosphoreszenzspektrums gegen Rot. Das langwellige Ende wird dagegen entweder nach Rot oder nach Ultraviolett hin verschoben. Im folgenden wollen wir nur auf dieses langwellige Ende unsere Aufmerksamkeit lenken und bezeichnen als hypsophosphorisch eine Substitutionsgruppe, welche dasselbe nach den kürzeren Wellen hin verschiebt, als bathophosphorisch aber eine Gruppe, welche eine Verschiebung nach den längeren Wellen hin bewirkt.

Aus unseren Beobachtungen ergaben sich nun folgende Regeln:

1. Bei Monosubstitutionsprodukten tritt die *CN*-Gruppe als deutliche bathophosphorische Gruppe auf. Zugleich erscheinen an Stelle von Doppelbanden des Benzols Tripelbanden. Die Anzahl der Bandengruppen bei dem Nitril ist aber kleiner als beim Benzol. Auch scheinen die Aminogruppe und die Karboxylgruppe bei Monosubstitution eine bathophosphorische Wirkung auszuüben.

Die langwelligen Banden der entsprechenden Phosphoreszenzspektren sind aber so verschwommen und ihre Dauer ist im untersuchten Temperaturintervall so kurz, daß nicht mit Sicherheit zu entscheiden ist, ob diese Banden den Charakter der progressiven Phosphoreszenz tragen. Diejenigen Banden, welchen man bestimmt diesen Charakter zuschreiben kann, entsprechen kürzeren Wellen als die langwelligen Banden des Benzols.

2. Alle anderen untersuchten Monosubstitutionsprodukte zeigen eine hypsophosphorische Wirkung der Substitution.

3. Bei Bisubstitutionsprodukten macht

sich der Einfluß der gegenseitigen Stellung der substituierten Gruppen geltend. So gilt ganz allgemein der Satz: Die langwelligen Grenzbanden des Phosphoreszenzspektrums einer Orthoverbindung entsprechen stets kürzeren Wellenlängen als die Grenzbanden einer gleichen Paraverbindung. In Tabelle 3 sind die entsprechenden Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Substanz	Langwelliges Ende des Spektrums in $\frac{1}{2}$	Differenz Δ
o-Xylol	242	+ 8
p-Xylol	234	
o-Kresol	252	+ 9
p-Kresol	243	
o-Kresolmethyläther	260	+ 18
p-Kresolmethyläther	242	
o-Toluylsäure	247	+ 12
p-Toluylsäure	235	
o-Oxybenzoesäure	210	+ 10
p-Oxybenzoesäure	ca. 200	
o-Tolunitril	ca. 224	+ 7
p-Tolunitril	217	

Eine nähere Betrachtung der Spektrogramme macht es wahrscheinlich, daß es sich hier um folgendes Verhältnis handelt: Bei den Orthoverbindungen kommt eine langwellige Grenzbande nicht zur völligen Entwicklung, während sie bei der Paraverbindung deutlich erscheint. Das Umgekehrte findet an dem kurzwelligen Ende des Spektrums statt.

4. Im Vergleich mit dem entsprechenden Monosubstitutionsprodukt wirkt die Einführung der zweiten Gruppe verschieden je nach der Natur derselben. So wirkt die CN-Gruppe stark bathophosphorisch, und dies unabhängig von der Stellung zur ersten Gruppe. Ebenso, wenn auch ein wenig schwächer, wirkt die Karboxylgruppe. Die Methylgruppe wirkt immer bathophosphorisch in der Parastellung, in der Orthostellung verhält sie sich bei einigen Körpern bathophosphorisch, bei anderen hypsophosphorisch. So liegt z. B. die langwellige Grenze des Spektrums des *o*-Xylols und der *o*-Toluolsäure weiter nach Rot zu, als dieselbe Grenze bei den entsprechenden Monosubstitutionsprodukten (Toluol resp. Benzoesäure). Dagegen entspricht die langwellige Grenzbande des *o*-Kresols einer kleineren Wellenlänge als die Grenzbande des Phenols. Die Metoxygruppe scheint als zweiter Substituent schwach hypsophosphorisch zu wirken und dies stärker in der *o*-Stellung als in der *p*-Stellung. Noch stärker hypsophosphorisch wirkt die Hydroxylgruppe. Je negativer aber eine Gruppe ist, um so ausgeprägter kommt ihre bathophosphorische Wirkung zur Geltung.

5. Die bandenverbreiternde Wirkung der verschiedenen Substituenten hängt auch wesentlich von deren Natur und der Stellung im Benzolkern ab. Ohne hier auf Einzelheiten einzugehen, sei nur erwähnt, daß die stärkste verbreiternde Wirkung bei der Aminogruppe gefunden wurde, die schwächste dagegen bei der Nitrilgruppe.

6. Die Substituenten CN, $(CN)_2$ und $(CH_3)_2$ beeinflussen im Gegensatz zu anderen auch den Bau des Phosphoreszenzspektrums: Es erscheinen Tripelbanden an Stelle von Doppelbanden.

VI. Progressive Phosphoreszenz und Lichtabsorption.

Die Untersuchungen von Stark, Ley und anderen haben erwiesen, daß die Fluoreszenz und selektive Absorption des Lichtes bei organischen Verbindungen genetisch miteinander verknüpft sind. Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der progressiven Phosphoreszenz näher untersuchen.

Schon ein einfacher Versuch zeigt, daß dieser Zusammenhang sehr eng ist. Wird eine alkoholische Lösung von Benzol bei — 190° der Strahlung einer Kohlebogenlampe bei Zwischenschaltung des Lehmannschen Ultravioletttfilters ausgesetzt, so erscheint zwar deutlich momentane Phosphoreszenz, bei aber noch so andauernder Wirkung der Strahlung nimmt man keine Spur des Spektrums der progressiven Phosphoreszenz wahr. Nehmen wir statt Benzol eine Lösung von Anthrazen oder Phenanthren, so können wir unter diesen selben Bestrahlungsbedingungen das der progressiven Phosphoreszenz entsprechende Leuchten hervorbringen. Dieses Verhalten steht im Zusammenhang mit der Tatsache, daß im Fall der Benzollösung die durch das Ultraviolettfilter hindurchgehende Strahlung nicht in das Gebiet der selektiven Absorption des Benzols fällt; im zweiten Fall dagegen entspricht sie den selektiven Absorptionsbanden von Anthrazen und Phenanthren. Die hier in Betracht kommenden Verhältnisse sollen nach der quantitativen Richtung hin vermöge eines Quarzmonochromators untersucht werden; es kann aber schon jetzt die Behauptung ausgesprochen werden, daß eine der Bedingungen der Entstehung der progressiven Phosphoreszenz die Absorption des Lichtes im selektiven Absorptionsgebiete ist. Auch die von E. Goldstein[1]) in der neuesten Zeit gefundenen Tatsachen scheinen diese Ansicht zu bestätigen.

Ein quantitativer Vergleich zwischen dem

1) E. Goldstein, Verhandl. d. deutsch. phys. Ges. S. 378, 1911; diese Zeitschr. **12**, 614, 1911.

Absorptions- und Phosphoreszenzspektrum der verschiedenen Substanzen ist bei den heutigen Kenntnissen auf diesem Gebiete unmöglich allgemein durchzuführen. Die Absorptionsspektra der meisten organischen Verbindungen sind nur sehr unvollkommen durchforscht. Zwar liegen die Untersuchungen von Hartley, Baly u. a. vor, aber nicht einmal eine genaue Kenntnis der Anzahl der Absorptionsbanden kann denselben entnommen werden. Alle diese Forscher benutzten nämlich eine Funkenentladung als Lichtquelle für das Ultraviolett. Dieselbe gibt kein kontinuierliches Spektrum und daher konnten, wie es neuere Untersuchungen zeigen, leicht Absorptionsbanden übersehen werden. Erst die Einführung einer für das Ultraviolett kontinuierlichen Lichtquelle, wie dies nach dem Vorschlage von Konen einige Forscher (Grebe, Mies u. a.) getan haben, gab in dieser Richtung einen Fortschritt, und es zeigte sich, daß in Lösungen von Benzol und seinen Derivaten mehr Banden vorhanden sind, als man bis jetzt mit den diskontinuierlichen Lichtquellen gefunden hat. — Auch waren bis jetzt die Absorptionsspektren der organischen Körper nur bei gewöhnlicher Temperatur untersucht, dagegen beobachten wir die progressive Phosphoreszenz erst bei sehr niedrigen Temperaturen[1]). Infolgedessen will ich mich bei dieser Betrachtung nur auf einige Körper mit genauer studierten Absorptionsspektren beschränken.

Schon ein Blick auf das Phosphoreszenzspektrum des Benzols zeigt, daß die sieben Bandengruppen der Phosphoreszenz sieben Banden der Absorption entsprechen. Berechnen wir jetzt die Schwingungszahlen, welche der Mitte eines Absorptionsstreifens der Lösung entsprechen, und reihen wir diesen Zahlen die Schwingungszahlen an, welche den Mittelpartien der Phosphoreszenzgruppen entsprechen, so erhalten wir beinahe konstante Differenzen, wie man aus folgender Zusammenstellung sieht:

Absorption . . .	428	421	411	401	391	383	371
Phosphoreszenz .	291	282	272	261	250	241	231
Differenz	137	139	139	140	141	142	140

Da, wie ich schon gesagt habe, die Messungen der Spektrophotogramme nur eine Genauigkeit von 2—3 $\mu\mu$ zulassen, so können wir die Abweichungen ohne weiteres als innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegend ansehen. Wie ich schon bemerkt habe, tritt in einigen Spektrophotogrammen außer den sieben Bandengruppen, welche ihre korrespondierenden im Absorptionsspektrum finden, noch eine Bande von der Wellenlänge 339 auf. Da dieselbe nicht immer auftritt, so würde man auf den ersten Blick geneigt sein, dieselbe als eine einer Verunreinigung zukommende Bande anzusehen. Dies scheint mir aber nicht der Fall zu sein. Friedrichs[1]) findet nämlich in dem äußersten ultravioletten Ende des Absorptionsspektrums des Benzoldampfes die Bande $= 226$ $\mu\mu$. Andererseits entsprechen den Absorptionsbanden der Lösungen die Absorptionsbanden des Benzoldampfes, nur weisen die ersteren eine Verschiebung von ca. 2 $\mu\mu$ nach dem roten Ende des Spektrums auf. Die mittlere konstante Differenz der Schwingungen (Phosphoreszenzabsorption) ist gleich 140 Einheiten. Nehmen wir nun an, daß die von Friedrichs im Dampfe gefundene Bande einer sehr schwachen und infolgedessen nicht aufgedeckten Bande im Absorptionsspektrum entspricht, dann finden wir als entsprechende Schwingungszahl in unseren Einheiten 437, und die entsprechende Phosphoreszenzbande berechnet sich zu 337 $\mu\mu$ statt 339 $\mu\mu$, was auch ganz innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Auch bei Toluol und Äthylbenzol zeigt sich die große Ähnlichkeit im Charakter des Absorptionsspektrums mit dem Phosphoreszenzspektrum. Grebe findet nämlich, daß die Absorptionsspektra der Dämpfe von Toluol und Äthylbenzol nur durch eine kleine Verschiebung der Banden im letzteren nach dem Ultravioletten sich unterscheiden. Dasselbe finden wir für die Phosphoreszenzspektra.

Die Absorption des Paraxylols in alkoholischen Lösungen ist sehr genau bekannt, dank der schönen Untersuchung von W. Mies, welche im Kayserschen Institut ausgeführt worden ist. Im Absorptionsspektrum findet Mies auch 10 Banden. Reihen wir, wie bei Benzol, die Absorptionsbanden den Phosphoreszenzbanden an, so erhalten wir wieder beinahe dieselbe Differenz, welche im Mittel 132 unserer Einheiten beträgt. Es scheint also annähernd folgende Beziehung zwischen dem Absorptionsspektrum und dem Spektrum der progressiven Phosphoreszenz zu bestehen.

Jeder Absorptionsbande des Körpers entspricht eine Bandengruppe im Phosphoreszenzspektrum, welche um eine beinahe konstante Schwingungszahl von der ersteren differiert. Inwieweit dieses Verschiebungsgesetz allgemein ist, können nur genauere Untersuchungen der beiden Spektra organischer Verbindungen zeigen.

1) Eine Untersuchung von Absorptionsspektren bei sehr niedriger Temperatur wird augenblicklich im phys. Institut der Universität Freiburg i. Schw. ausgeführt. Es stellen sich dabei manche interessante Verhältnisse heraus, über welche ich in der nächsten Zeit zu berichten hoffe.

1) Friedrichs, Ztschr. f. wiss. Phot. **3**, 154, 1905.

Einige allgemeine Betrachtungen.

In der Tabelle Nr. 1 habe ich neben den Zahlen, welche den Absorptionsspektren und den Spektren der progressiven Phosphoreszenz entsprechen, Zahlen angeführt, welche von Stark und Ley für die ultraviolette Fluoreszenz gefunden worden sind. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß nähere quantitative Beziehungen zwischen der progressiven Phosphoreszenz und der ultravioletten Fluoreszenz kaum allgemein aufzustellen sind. Interessant ist die Tatsache, daß die Fluoreszenzspektra bei gewöhnlicher Temperatur sich sofort dem Absorptionsgebiete anreihen, dagegen die progressive Phosphoreszenz weit gegen Rot im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum verschoben ist. Wenn also eine Erscheinung der Fluoreszenz entspricht, so ist es eher die momentane breitbandige Phosphoreszenz, aber auch diese scheint bei der sehr niedrigen Temperatur sich viel weiter nach Rot auszustrecken, als die Fluoreszenz bei der gewöhnlichen Temperatur. Die Ausbreitung des Emissionsgebiets gegen Rot zu, bei der Erniedrigung der Temperatur, scheint mir eine recht eigentümliche Erscheinung zu sein. Diese Ausbreitung scheint aber auch von der Erregungsart der Phosphoreszenz abhängig zu sein, wie man es aus den Versuchen von Goldstein[1]) über Kathodolumineszenz folgern muß. Dieser Forscher hat nämlich gefunden, daß organische Substanzen, der Wirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt, Licht emittieren, welches ein diskontinuierliches Spektrum besitzt. Vergleichen wir die Spektra dieser Emission mit den von uns gefundenen Spektren, so finden wir, daß allgemein die ersteren mehr nach Rot hin verschoben sind als die letzteren. So besteht nach Goldstein das Spektrum des Paraxylols aus folgenden Banden: 567; 555; 543; 532; 520; 510; 500; 489; 481; 471. Berechnen wir die entsprechenden Schwingungszahlen, und vergleichen wir sie mit den Schwingungszahlen der Phosphoreszenz, so erhalten wir ein Resultat, welches in folgender Tabelle enthalten ist:

Progressive Phosphoreszenz .	234	239	243	249	253
Kathodolumineszenz	176	180	184	188	192
Differenz	58	59	59	61	61
Progressive Phosphoreszenz .	258	265	270	273	282
Kathodolumineszenz	196	200	205	208	212
Differenz	62	65	65	65	70

Ähnlich für Orthoxylol finden wir die folgende Reihe:

Progressive Phosphoreszenz .	242	246	250	257	261
Kathodolumineszenz	185	188	190	192	195
Differenz	57	58	60	65	66
Progressive Phosphoreszenz .	265	272	277	281	287
Kathodolumineszenz	198	200	202	205	?
Differenz	67	72	75	76	

Wir sehen, daß die Schwingungsdifferenzen zwischen entsprechenden Banden, obwohl sie naheliegende Zahlen geben, dennoch etwas größer werden, wenn die Schwingungszahl größer wird. In beiden Fällen ist aber das Spektrum ähnlich gebaut, so daß wir es jedenfalls mit einem sehr nahe verwandten inneren Vorgang zu tun haben. Welcher Art die Veränderungen sind, die hier die Materie erleidet, ist vorläufig schwer zu sagen, es scheinen mir aber schon die erhaltenen Resultate darauf hinzuweisen, daß hier Verhältnisse vorliegen, welche nicht nur tiefer in den Mechanismus der Lumineszenz einsehen lassen, sondern eine Mannigfaltigkeit von Erscheinungen bieten, die auch näheres über die Struktur der chemischen Molekel aromatischer Substanzen auszusagen erlauben werden.

Diskussion.

Becker-Heidelberg: Ich möchte den Vortragenden fragen, ob auch bei seinen Phosphoren sich die Lage der Phosphoreszenzbanden durch die Dielektrizitätskonstante bestimmt zeigt, wie das bei denen von Herrn Lenard der Fall ist.

Vortragender: Ich konnte das wegen der Kürze der Zeit nicht erwähnen, aber es ist selbstverständlich. Alle diese Alkohole sind bei der niedrigen Temperatur außerordentlich gute Nichtleiter; der Widerstand ist von der Ordnung 10^{-15}. Es sind außerordentlich gut isolierende Körper mit großer Dielektrizitätskonstante. Wenn wir in Pentan lösen, bekommt man keine so gute Wirkung; Pentan besitzt eine kleine Dielektrizitätskonstante.

Becker: Man würde also erwarten können, daß dieser Zusammenhang hier sehr leicht nachweisbar wäre, da, wie Sie angeben, Ihre Substanzen bei tiefen Temperaturen sehr gut isolieren, also exakte Messungen der Dielektrizitätskonstante ermöglichen.

Vortragender: Gewiß.

v. Klemperer-Jena: Ich möchte fragen, ob bei chemisch entsprechend konstituierten Körpern sich eine Gesetzmäßigkeit in der Lage von Banden im Lumineszenzspektrum zeigt.

Vortragender: Ich habe keine Zeit gehabt, das alles vorzulesen. Ich habe ungefähr 9 Seiten, wo ich diese Sachen studiere, und es stellen sich ganz bestimmte Verhältnisse je nach

1) Goldstein unterscheidet drei Arten von Spektren der Kathodolumineszenz: das Vorspektrum, das Hauptspektrum und das Lösungsspektrum. Der Goldsteinschen Definition entsprechend haben wir in unseren Untersuchungen nur mit Lösungsspektren zu tun. Bei diesen letzteren müssen wir aber, wie wir es gesehen haben, zwischen momentanem und progressivem Phosphoreszenzspektrum unterscheiden.

der Stellung der Gruppen heraus. So ist z. B. in der Seitenkette der Einfluß der Gruppe Null, wie schon für ultraviolette Fluoreszenz Ley und Engelhardt gefunden haben. Sehr interessant ist die Wirkung auf die Verdoppelung und Verdreifachung der Bandenspektren. Die Doppelbanden des Benzols werden in einigen Fällen sozusagen zu Triplebanden und werden dann wegverschoben nach Rot. Aber wie gesagt, die Zeit hat mir gefehlt, das alles hier zu erwähnen. Doch will ich gern, wenn es gestattet wird, eine Photographie vom Spektrum projizieren lassen.

(Die Projektion erfolgt.)

A. Remelé (Eberswalde), Neue Beobachtungen über dunkle Strahlungen.

1. Vor 3 Jahren habe ich auf der 80. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Köln über eine eigentümliche durchdringende Strahlung berichtet, welche vom Borstickstoff (*BN*) ausgeht, und dabei auch Beobachtungen berührt, die ich an einigen anderen Nitriden sowie an glühenden festen Körpern (besonders Metallen) gemacht habe. Der von mir benutzte Borstickstoff war stets nach der alten Wöhlerschen Methode aus wasserfreiem Borax und trockenem Salmiak in starker Glühhitze als weiße, amorphe, gegen Glut und chemische Agenzien widerstandsfähige Substanz gewonnen worden, und ein solches Präparat gab nun bei Lufttemperatur durch schwarzes Papier hindurch auf einer photographischen Platte ein die Form der Auflage wiedergebendes Strahlungsnegativ von der Art der Röntgen- sowie der Radiumbilder, allerdings nach der sehr langen Exposition von über 2 Jahren und 2 Monaten[1]). Dieses auffallende Ergebnis regte nach verschiedenen Richtungen zu weiteren Versuchen an, die mich auch fernerhin seit der Kölner Versammlung beschäftigt haben und jetzt zu einem gewissen Abschluß gelangt sind, so daß ich das früher Mitgeteilte in wichtigen Punkten ergänzen kann. Zunächst kam es darauf an, den angegebenen Versuch durch andere von gleicher Art zu bestätigen, und wiederum wurde hierbei ein solcher radiographischer Effekt erzielt, verschieden stark nur je nach der Zeitdauer; unter diesen späteren Versuchen greife ich einen heraus, bei welchem eine Borstickstoff-Aufschichtung von länglich-ringförmiger Gestalt 1 Jahr und 6⅔ Monat auf dem die Trockenplatte umhüllenden schwarzen Papier gelegen hatte und darunter bei der Entwicklung eine kräftige Schwärzung erhalten wurde.

1) Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 804, 1908.

So geht also vom Borstickstoff, schon wenn er einfach bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt, ein Agens aus, welches einen undurchsichtigen Schirm durchdringt und photographisch wirkt.

2. Über die außerordentliche Verstärkung jener Strahlung, welche eintritt, wenn man den Borstickstoff in einer nicht leuchtenden Bunsenflamme zur Lumineszenz bringt, habe ich früher schon einiges zur Kenntnis gebracht. Diese Erscheinung ist keineswegs von einem Erglühen der Verbindung abhängig, wie allgemein angenommen wurde, sondern tritt mindestens schon bei etwa 110° C hervor und hört im Gegenteil auf beim Glühzustande, sowie auch, wenn sich Kohleteilchen an der leuchtenden Substanz absetzen; es ist deshalb darauf zu achten, daß die benutzte Gasflamme reichlich Luftzufuhr erhält; am besten eignet sich ein Teclubrenner mit Schlitzaufsatz. Für meine sehr zahlreichen hiernach eingerichteten Strahlungsversuche habe ich in den weitaus meisten Fällen einen Tiegel von Bergkristallglas benutzt, auf dessen äußerer Bodenfläche das Borstickstoffpulver mit Hilfe von etwas Wasser ausgebreitet worden war, und gegenüber dieser, aufrechtstehend der Flamme ausgesetzten Schicht befand sich in senkrechter Aufstellung die in das schwarze Schleierpapier gelegte Trockenplatte. Schon nach wenigen Stunden liefert dann die Hervorrufung kräftige Strahlungsnegative. Um letztere charakteristischer zu gestalten und augenfällige Vergleichspunkte zu erhalten, brachte ich auf die Papierbekleidung der Platte gewöhnlich noch absorbierende Auflagen, namentlich quer darüber einen Streifen von Metallfolie.

Erhitzt man in der nämlichen Flamme die unbedeckte Bodenfläche des Quarzglastiegels für sich, so bleibt die eingewickelte photographische Platte ganz unverändert, und ebenso auch, wenn an gleicher Stelle eine nicht leuchtende oder auch eine leuchtende Gasflamme exponiert wird.

Irgendeine direkt wahrnehmbare Substanzveränderung tritt bei dem besprochenen Verhalten des Borstickstoffs nicht hervor. Man kann ohne merkliches Nachlassen die Erregung desselben in der Flamme fast beliebig oft wiederholen, und die nach seiner Darstellung verflossene Zeit spielt scheinbar hier keine Rolle.

3. Auf eine Besonderheit der aktiven Strahlung des Borstickstoffs, nämlich ihren geradlinigen Verlauf, möchte ich hier schon aufmerksam machen. Diese Tatsache ist mir immer wieder in unverkennbarer Weise entgegengetreten; sie äußert sich darin, daß jenes

Agens bei der beschriebenen Versuchsanordnung die mit der Strahlungsquelle parallel aufgestellte Trockenplatte nur in einem der ersteren diametral gegenüberliegenden Umkreis, nach außen hin ziemlich rasch abklingend, angreift, sodann auch in der scharfen Ausformung der erzeugten Schattenbilder. Man wird hiernach sogleich auf eine Analogie mit den Kathoden- und den Radiumstrahlen (und andererseits auch den Röntgenstrahlen) hingewiesen. Was dabei die gleichzeitige Lichtemission des in der Flamme befindlichen Borstickstoffs betrifft, so wirkt sie aus sich heraus naturgemäß photographisch, allein sie breitet sich selbstverständlich nach allen Richtungen aus und bringt die Schwärzung, wo sie auftreffen kann, auch auf einer größeren photographischen Platte gleichmäßig und bis zu deren Ecken und Kanten hervor.

4. Über das Durchdringungsvermögen jener nämlichen Borstickstoffstrahlung ist zu bemerken, daß sie u. a., außer durch Papier, auch durch Leder (selbst Chagrinleder von reichlich 1 mm Dicke), starke Kautschukplatten, sowie — was sehr beachtenswert ist — durch Glas[1]) hindurchgeht.

1) Dieser letztere Umstand fällt sehr ins Gewicht. Gleich bei meinen ersten Kundmachungen über die Versuchsergebnisse mit dem Borstickstoff ist mir vor allem eingewendet worden, daß dabei eine chemische Zersetzung unterlaufen und infolgedessen Diffusionserscheinungen eintreten könnten. Nun ist der nach dem eingangs angeführten Verfahren dargestellte Borstickstoff ausnehmend beständig nicht nur in der Glühhitze, sondern auch gegen chemische Angriffe (selbst konzentrierte Säuren und Alkalien) und geht mit Wasser erst bei 200° in Ammoniak und Borsäure über (s. Wöhler in Liebigs Ann. **74**, 72—73, 1850). Zu wiederholten Malen habe ich mich auch davon überzeugt, daß meine Borstickstoffproben selbst bei vollem Kochen mit Wasser keine irgend bemerkbare Ammoniakentwickelung zeigten. Tritt aber wirklich Ammoniakgas auf — und daß dies bei Anwendung einer Bunsenflamme durch den Wasserdampf darin spurenweise geschehen kann, soll nicht bestritten werden —, so muß es sofort aufwärts steigen und rasch verfliegen, und konnte bei keinem einzigen meiner Strahlungsversuche auf die bedeckte photographische Platte, die sich doch über dem verwendeten Präparat hätte befinden müssen, aufstoßen. Überdies ist es den Photographen von Fach bekannt, daß Ammoniak die Bromsilbergelatine, anstatt zu schaden, sogar günstig beeinflußt und zumal empfindlicher macht. Zum Überfluß habe ich dann noch unter Abschluß Ammoniak in konzentriertem Zustande, einmal feucht, sodann trocken, im Dunkelzimmer mit der Bildschicht einer „Agfa"-Platte 15 bezw. 20 Minuten lang in direkter Berührung gelassen, jedesmal ohne daß die geringste Veränderung beim Entwickeln und Fixieren zum Vorschein kam.

Irgendwelcher anderer, mit einer Gasentbindung verbundener Vorgang bei meinen Borstickstoffexperimenten, als die angegebene Ammoniakbildung, läßt sich nicht ausdenken. Sollte es aber überhaupt möglich sein, daß eine wirksame flüchtige Substanz die von mir gebrauchten undurchsichtigen Medien durchdrungen hätte, so mußte sie auf der ganzen darunter befindlichen Trockenplatte sich ausbreiten und konnte keinesfalls bloß eine abgegrenzte Stelle der letzteren gegenüber der Strahlungsquelle angreifen und deren Umgebung ganz unverändert lassen.

5. Die räumliche und zeitliche Wirksamkeit der unsichtbaren Strahlen des in der Flamme leuchtenden Borstickstoffs habe ich durch zahlreiche Versuche verfolgt. Bei 10 und auch 12 cm Entfernung von der Trockenplatte und $17^1/_2$ bis $18^1/_2$ Stunden Expositionsdauer findet noch eine beträchtliche Einwirkung durch das schwarze Papier hindurch statt; eine obere Grenze für die Fortpflanzung durch die Luft wird sich schwer feststellen lassen, jedoch ist es sicher nicht zu hoch gegriffen, wenn man die Reichweite auf mindestens etwa 15 cm veranschlagt.

Zur Ermittlung der für ein deutliches Resultat erforderlichen Expositionszeit wurden sechs vollkommen gleich eingerichtete Spezialversuche mit 8 cm Plattenabstand ausgeführt. Hierbei ergaben 4 Stunden ein sehr kräftiges rundliches Strahlungsbild durch das Schleierpapier, 2 und 1 Stunde ein verhältnismäßig schwächeres und $^1/_2$ Stunde ein immer noch gut wahrnehmbares, während $^1/_4$ Stunde hierzu nicht mehr ausreichte; eine ganz geringe Schwärzung der Platte ergab sich aber noch nach einer Exposition von $22^1/_2$ Minuten.

6. Bemerkenswert ist ferner die ausgeprägte Absorption meiner Borstickstoffstrahlen durch Metalle. Nicht nur durch Eisen, durch Aluminiumblech von $^1/_2$ mm, sondern durch eine stärkere zinnplattierte Bleifolie, sondern auch durch dünnstes Aluminiumblatt und Goldblatt werden sie anscheinend vollständig zurückgehalten.

7. Nach dem dargelegten Verhalten des durch die Flamme aktivierten Borstickstoffs lag es nahe, daß ich an der Hand dieses Strahlungsvorgangs gewisse, durch Röntgenstrahlen erzeugte Schattenbilder nachzuahmen suchte, wie sie Röntgen selbst schon zur Zeit seiner Entdeckung erhalten hat. Die mit vollem Erfolg auf solche Art gewonnenen Radiographien stellen sich in der Tat an die Seite der Röntgenphotographien, zeigen aber noch mehr Ähnlichkeit mit denen, welche man mit Radiumstrahlen bekommt. So erhielt ich deutliche Schattenbilder eines flachen eisernen

Obwohl nun nach vorstehendem bereits der von einer vermuteten Diffusionswirkung hergenommene Einwurf absolut hinfällig ist, kommt obendrein noch die allein schon ausschlaggebende Tatsache hinzu, daß die neuen Strahlen Glas durchdringen. Ich habe dies mit dem in der Gasflamme aktivierten Borstickstoff auf die Art festgestellt, daß die in schwarzes Papier gelegten photographischen Platten mit der Glasseite der Strahlungsfläche zugewendet waren und im übrigen wie sonst operiert wurde; in derselben Zeit und in der nämlichen umschriebenen Form, wie bei den gewöhnlichen Versuchen mit nach außen gekehrter Emulsionsschicht, ergaben sich so Negativschwärzungen, nur ein wenig abgeschwächt infolge des Durchgangs durch das Glas. Daß aber durch Glas Gase diffundieren sollen, ist ausgeschlossen.

Schlüssels über gleichmäßig dichtem, ganz undurchsichtigem Kalbsleder von 0,4 mm Dicke, sowie über einer Patent-Kautschukplatte, und selbst auch von einem, ein goldenes 10-Mark-Stück einschließenden Täschchen aus Handschuhleder mit vernickeltem Messingbügel; im letzteren Falle mußte die Strahlung also durch zwei nicht einmal glatt anliegende Lederschichten und dann noch durch das die Trockenplatte bedeckende Papier hindurchgehen.

8. Von besonderer Wichtigkeit ist sodann das elektroskopische Verhalten. Auf Einzelheiten über meine ungezählten Versuche in dieser Richtung kann ich hier nicht eingehen, und hebe nur die schon in Köln gezeigte Erscheinung der wachsenden negativen Ladung eines Elektroskops hervor, wenn auf eine in dessen Verlängerung angebrachte Metalltrommel das Borstickstoffpulver geschüttet wird. Ist das Instrument mittels einer Zambonischen Säule oder auf andere Weise vorher negativ geladen worden, so nimmt diese Ladung bei jener Aufschüttung zu, dagegen wird es hierdurch bei positiver Ladung entladen[1]). Es muß also schon bei gewöhnlicher Temperatur der Borstickstoff negativ-elektrische Teilchen aussenden, sein eigentümlich aktives Verhalten auf einer Projektion von Elektronen beruhen. Zu erwähnen ist übrigens noch, daß auch gewisse andere Körper, namentlich solche, die durch Reibung leicht elektrisch werden, im gepulverten Zustande ähnlich auf das Elektroskop reagieren.

Leicht läßt sich auch die Ionisation der Luft durch die vom leuchtenden Borstickstoff ausgehenden elektrischen Strahlen zeigen. So fand ich, daß hierdurch bei genügender Annäherung die Schlagweite eines Rühmkorffschen Induktionsapparates von $10^1/_2$ auf $16^1/_2$ cm vergrößert wurde.

9. Die beobachteten Erscheinungen weisen bestimmt auf eine Verwandtschaft dieser Borstickstoffstrahlen mit den Kathodenstrahlen sowie den β-Strahlen des Radiums hin. Außer der Ionisierung der Luft und der photographischen Wirkung muß ich noch besonders hervorheben, daß sie durch den Magneten stark abgelenkt werden und weiterhin auf einem Schirm von Bariumplatincyanür Fluoreszenz hervorrufen. Zugleich liegt es nahe, in dem Phosphoreszenzlicht, welches ihr Auftreten in der Flamme begleitet, ein Analogon des Kathodenglimmlichtes in der Entladungsröhre zu erblicken und dasselbe auf Zusammenstöße der ausgeschleuderten Elektronen, eine teilweise Umwandlung der elektrischen Energie in Lichtemission, zurückzuführen. Diese Lumineszenz, ein charakteristisches Beispiel des allaktinen Leuchtens, vollzieht sich mit einem fortwährenden beträchtlichen Wärmeverbrauch, wodurch das Erglühen des Borstickstoffs augenscheinlich hintangehalten wird. Für das Auge läßt sich dies sehr schön im Dunkeln sichtbar machen, indem man auf einem Reagierglas neben einer Schicht einer indifferenten weißen Substanz wie Kaolin eine Lage von Borstickstoff anbringt und dann die Flamme wirken läßt.

Man könnte die elektrischen Strahlen des Borstickstoffs schlechtweg als eine Art Kathodenstrahlen von sehr großer Geschwindigkeit auffassen; eine bedeutende Verschiedenheit der gewöhnlichen Kathodenstrahlen liegt allerdings in ihrer sehr starken Absorbierbarkeit durch feste Körper sowie durch Luft. In dieser Hinsicht stehen die Elektronenstrahlen des Borstickstoffs den β-Strahlen des Radiums näher, unterscheiden sich aber wieder von diesen durch ihre leichte Absorption durch feinstes Aluminiumblatt.

10. Auf der Kölner Versammlung habe ich als „Elektroaktivität" das eigenartige photographische und elektrische Verhalten, wie es am Borstickstoff sich zeigt, bezeichnet. Inwieweit hier noch sonstige Körper in Betracht kommen, möchte ich hier nicht weiter erörtern, erinnere aber daran, daß auch von verschiedenen glühenden festen Körpern, insbesondere von Metallen, Elektronen sich ablösen. Das ist nichts Neues, ich habe aber diese Strahlungen, was noch nicht geschehen war, photographisch verfolgt und dabei gleichfalls charakteristische Strahlungsbilder erhalten.

11. Für die Aktivierung des Borstickstoffs ist an erster Stelle die Erregung durch die Elektrizität der Flamme angezeigt, wofür auch andere Flammen, als die des Bunsenbrenners, benutzt werden können, z. B. eine Weingeistflamme, ferner die Wasserstoff-, sowie die Kohlenoxydflamme. Außerdem aber wirken in gleichem Sinne erregend: 2. heißes strömendes Leuchtgas; 3. der Funkenstrom; 4. Radiumbestrahlung (nicht auch Röntgenstrahlen). Endlich werden auch durch Reibung aus dem Borstickstoff Elektronen freigemacht.

12. Die merkwürdigen Erscheinungen, welche am Borstickstoff hervortreten, sind mir bei keiner anderen Borverbindung, auch nicht beim freien Bor und ebensowenig bei borhaltigen Mineralien begegnet. Dies veranlaßte

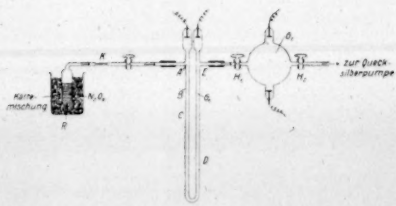
1) Zur Erlangung der angegebenen Ausschläge ist es wesentlich, daß der Borstickstoff ganz trocken ist oder nötigenfalls vorher ausgeglüht wurde. Der Erfolg tritt dann sicher und rasch ein.

mich, die Untersuchung auf andere Nitride auszudehnen, und in der Tat zeigten sich hier Besonderheiten in ähnlichem Sinne, am auffälligsten beim Urannitrid. Man kommt so auf den Gedanken, daß dem Stickstoff (vielleicht gar einem Begleiter desselben in der Natur?) eine versteckte Rolle zukommt, und wird an die in mehrfacher Hinsicht wahrgenommenen, noch rätselhaften Beziehungen des Stickstoffs zu den radioaktiven Erscheinungen erinnert.

J. Zenneck (Danzig-Langfuhr), Die Zersetzung von NO_2 im Glimmstrom.

M. H.! Ich möchte Ihnen nur einen einfachen Demonstrationsversuch zeigen.

In dem Gefäß R (Figur), das in einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) steht, befindet sich flüssiges N_2O_4. Mit Hilfe einer Gaedeschen Quecksilberpumpe wird ein kontinuierlicher Strom von N_2O_4- bzw. NO_2-Dampf durch die Kapillare K und die beiden Entladungsgefäße G_1 und G_2 hindurchgesaugt.



Schicke ich den Sekundärstrom eines mit Wechselstrom betriebenen Funkeninduktors durch das Entladungsgefäß G_1 hindurch, so sehen Sie bei entsprechender Stromstärke folgendes: von A bis B sieht die Entladung gelb mit einem Stich in Orange aus (I), von B bis C blauviolett (II), von C nach D grüngelb (III) und von D nach E hellrot (IV).

Daß es sich bei dieser Erscheinung um eine Zersetzung von NO_2 durch den Strom handelt, ist von vornherein zu vermuten. Man kann es unmittelbar zeigen, indem man durch das kugelförmige Entladungsgefäß G_2 das Gas zuerst hindurchströmen läßt und dann die Hähne H_1 und H_2 abschließt. Schickt man nun Strom durch das Entladungsgefäß G_2 hindurch, so sieht die Entladung zuerst rötlichgelb aus, dann geht sie allmählich in blauviolett über, springt dann plötzlich in grüngelb um, um schließlich sich langsam in hellrot zu verwandeln. Die einzelnen Stufen, die bei dem Versuch mit dem U-förmigen Entladungsgefäß örtlich nebeneinander lagen, folgen also hier tatsächlich zeitlich hintereinander.

NO_2 ist für derartige Versuche besonders günstig, weil sein Zerfall in mehreren Stufen vor sich geht und weil die Glimmlichtfarben dieser Stufen sich so stark voneinander unterscheiden. Die spektroskopische Untersuchung[1]) der einzelnen Stufen hat gezeigt, daß die Stufe IV im wesentlichen aus N_2 und O_2, die Stufe III wesentlich aus NO und O_2 besteht. Die Stufe II muß wohl eine labile Zwischenform zwischen NO_2 (I) und NO (III), vielleicht N_2O_3, darstellen.

1) Vgl. eine in dieser Zeitschrift erscheinende Abhandlung von J. Zenneck u. B. Strasser.

A. Bestelmeyer (Göttingen), Über die spezifische Ladung langsamer Kathodenstrahlen.

M. H.! Die spezifische Ladung des Elektrons hat nicht nur das allgemeine Interesse, das jede fundamentale physikalische Größe besitzt, sondern es interessiert uns heute besonders die Veränderlichkeit dieser spezifischen Ladung mit der Geschwindigkeit, wegen des bekannten Zusammenhangs mit der Theorie.

Um aber das Gesetz der Abhängigkeit von der Geschwindigkeit mit möglichster Sicherheit und Genauigkeit feststellen zu können, ist es nötig, zunächst den Grenzwert der spezifischen Ladung für kleine Geschwindigkeiten zu kennen. Und dies ist leider auch heute noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit der Fall.

Ich habe hier die wichtigsten Resultate bis zum Jahre 1907 aufgetragen (Fig. 1, obere Hälfte); d. h. im wesentlichen diejenigen, welche nach Methode und aufgewendeter Sorgfalt als die zuverlässigsten galten. Sie sehen hier den ersten Wert von Kaufmann ($1{,}78 \cdot 10^7$), der von ihm im folgenden Jahre auf $1{,}87 \cdot 10^7$ verbessert wurde. Dann folgt der S. Simonsche Wert, der lange Zeit als Standardwert galt; der Wert von Seitz, der allerdings mehr nebenbei bestimmt wurde; und endlich der Wert von Becker. Sie sehen, alle diese Resultate — sie sind durch kleine Korrektionen auf die Geschwindigkeit Null reduziert — zeigen eine weitgehende Übereinstimmung.

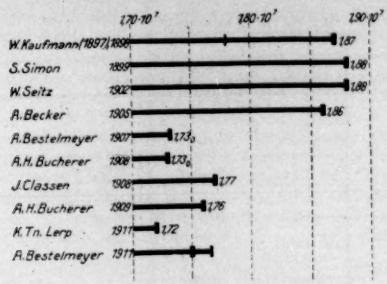


Fig. 1.

Ich war deshalb überrascht, als ich 1907 unter Verwendung einer präziseren Methode einen erheblich kleineren Wert fand. Zugunsten des größeren Wertes sprach die Übereinstimmung dieser vier Arbeiten, zugunsten des kleineren außer der Vorliebe jedes Forschers für seine eigenen Resultate die größere Präzision der Methode. Nun konnte aber der Unterschied unter Umständen auch in der Methode begründet sein. Die früheren der angeführten Werte waren alle aus der Kombination eines transversalen magnetischen mit einem longitudinalen elektrischen Feld abgeleitet, während ich ein transversales elektrisches Feld verwendete. Ich fühlte deshalb das Bedürfnis, den Zwiespalt aufzuklären.

Zu diesem Zwecke schlug ich einerseits vor, an der S. Simonschen Anordnung die event. Fehlerquellen zu untersuchen; diese Aufgabe wurde dann durch Herrn Geheimrat Riecke Herrn Lerp gestellt, der sie im Göttinger Physikalischen Institut mit Erfolg durchführte. Andererseits nahm ich selbst eine Bestimmung von ε/μ_0 aus Entladungspotential und magnetischer Ablenkung für möglichst langsame Strahlen, nämlich für Wehnelt-Kathodenstrahlen, in Angriff.

Es kam mir dabei weniger auf äußerste Genauigkeit an — denn es galt eine Differenz von 8 Proz. aufzuklären — als vielmehr auf möglichste Übersichtlichkeit und Sicherheit der Bestimmung.

Die Anordnung, die ich benutzte, sehen Sie hier abgebildet (Fig. 2): der ganze Apparat stand konzentrisch in einer langen Magnetspule. Von der Wehnelt-Kathode geht ein Strahl durch diese Blende (A) und durchläuft dann unter der Wirkung des homogenen Magnetfeldes diese Kreisbahn. Hier an 6 je 60° auseinanderliegenden Stellen wurde der leuchtende Kathodenstrahl gemessen.

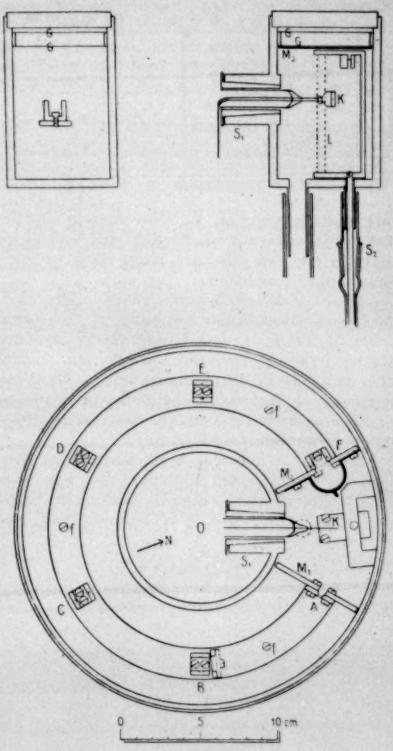


Fig. 2.

Nun zu den Resultaten: Sie sehen hier die gemessenen Durchmesser mit drei verschiedenen Zeichen eingetragen. Die Punkte bezeichnen die zuerst erreichten Durchmesser, die stehenden Kreuze die an zweiter Stelle, die liegenden die zuletzt erreichten Durchmesser. Die Kreise hier im ersten Teil der Figur bitte ich außer acht zu lassen; es zeigte sich leider nach dieser Serie, daß die den Spalt tragende Platte sich gelockert hatte, so daß diese Durchmesser fehlerhaft sind. Betrachten Sie nun die Fig. 3, so sind jedenfalls die zuletzt erreichten Werte des Durchmessers die kleinsten; bei den an erster und zweiter Stelle erreichten Durchmessern ist der Unterschied gering, daraus läßt sich kein Schluß ziehen. Im ganzen aber läßt

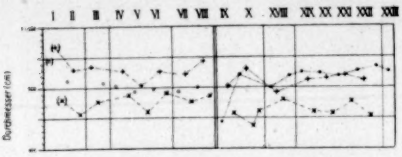


Fig. 3.

sich doch sagen, daß die Durchmesser allmählich kleiner werden, d. h. daß die Kathodenstrahlen im Verlaufe ihrer Bahn etwas an Geschwindigkeit einbüßen.

Diese Geschwindigkeitsabnahme läßt sich noch in anderer Weise kontrollieren. Sie kann nur eine Folge des Durchdringens der im Entladungsgefäß vorhandenen Gasreste sein. Dann aber muß sie in den früheren Stadien des Auspumpens stärker sein als bei höherem Vakuum, d. h. es müssen im Verlaufe des Auspumpens die Durchmesser wachsen.

Da kommt nun eine Komplikation. In den früheren Stadien des Auspumpens war der Strahl nämlich nicht schmal, sondern er hatte diese Form (Fig. 4), d. h. er bestand aus Elek-

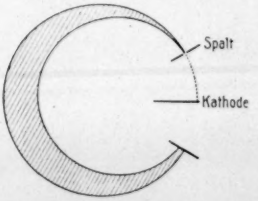


Fig. 4.

tronen verschiedener Geschwindigkeit. Die Zeichnung ist zwar übertrieben, immerhin betrug die Inhomogenität einige Prozente. Ob dabei Strahlen verschiedener Geschwindigkeit gleichzeitig oder in rascher Zeitfolge nacheinander in Form von Schwingungen auftraten, mag jetzt dahingestellt bleiben.

Eine Messung der Mitte des Strahls hatte hier natürlich keinen Sinn; ich maß die beiden Ränder. Es gelang mir einmal eine solche Messungsreihe während mehrerer Stunden durchzuführen. Die Fig. 5 zeigt Ihnen nun, daß nicht nur die inneren Durchmesser im Laufe des Auspumpens zunahmen, und zwar sehr stark, sondern auch die äußeren Durchmesser zeigen ein langsames aber deutliches Wachsen. An der Verlangsamung der Strahlen durch die Gasreste ist also kaum zu zweifeln.

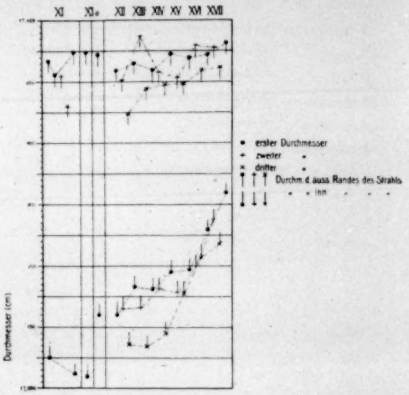


Fig. 5.

Berechnet man mit dem Mittelwert der tatsächlich gemessenen Durchmesser (17,5 cm) den Wert von ε/μ_0, so erhält man

$$\varepsilon/\mu_0 = 1{,}766 \cdot 10^7 .$$

Korrigiert man dagegen den Durchmesser für die eingetretene Verlangsamung, so bekommt man etwa

$$\varepsilon/\mu_0 = 1{,}75 \cdot 10^7 .$$

Es ergibt also auch die Verwendung eines longitudinalen elektrischen Feldes den kleineren Wert von ε/μ_0, ein Resultat, das mit anderen neueren Bestimmungen in bestem Einklang ist.

Kehren wir nun nochmals zu der Zusammenstellung der ε/μ_0-Bestimmungen zurück:

Auf meine Bestimmung von 1907 (1,733) folgte 1908 die nach der gleichen Methode für Radiumstrahlen ausgeführte von Bucherer: nach Anbringung einer Randkorrektion für den Kondensator: $1{,}73 \cdot 10^7$; dann der Classensche Wert $1{,}773 \cdot 10^7$; 1909 vergrößerte Bucherer seine Randkorrektur und brachte dadurch seinen Wert auf $1{,}76 \cdot 10^7$.

Dann kommt die erwähnte Untersuchung von Lerp mit $1{,}72 \cdot 10^7$, die aber auch noch um einige Prozente unsicher ist. Es hatte ja bei dieser Arbeit auch nicht die Absicht bestanden, einen neuen, möglichst guten Wert von ε/μ_0 zu bestimmen. Vielmehr sollten die Fehlerquellen der Methode untersucht werden. Es ergab sich nun, daß von allen vermuteten Fehlerquellen nur eine nachweisbar war, nämlich die Divergenz der Strahlen, auf deren Folgen ich auf einer früheren Versammlung (1908) hingewiesen hatte. Aber auch diese Fehlerquelle ($^1/_2$ bis 1 Proz.) reichte quantitativ

nicht hin, die Unterschiede zu erklären. So blieb nichts anderes übrig, als die S. Simonsche Bestimmung selbst möglichst exakt und sorgfältig zu wiederholen, und hierbei ergab sich wieder der kleinere Wert ($1{,}72 \cdot 10^7$). Der Fehler der älteren Bestimmungen ist der Hauptsache nach wahrscheinlich in der Messung des magnetischen Wegintegrals gelegen.

Gegen alle ε/μ_0-Bestimmungen aus der Elektrodenspannung läßt sich aber bekanntlich noch ein prinzipieller Einwand erheben. Man geht immer von der Energiegleichung aus, daß die kinetische Energie des Elektrons $\frac{\mu u^2}{2}$ gleich ist der elektrischen Arbeit $\varepsilon \cdot P$, die an dem Elektron geleistet wird, wenn es die Elektrodenspannung durchfällt. Man hat aber keinen sicheren Anhalt dafür, daß das Elektron ohne nennenswerte Anfangsgeschwindigkeit startet, und noch weniger dafür, daß es wirklich die ganze Elektrodenpotentialdifferenz durchläuft. Wir können vielmehr nur aus dem Zusammenfallen des so bestimmten Wertes der spezifischen Ladung mit anderen Bestimmungen schließen, daß auch die letztere Voraussetzung mit einer gewissen Annäherung erfüllt ist, aber auch eben nur mit so viel Annäherung, als durch die Genauigkeit des Zusammenfallens sich ergibt.

Man wird infolgedessen auf diese einfache Methode künftig bei ε/μ_0-Bestimmungen verzichten müssen. Vielleicht kann man sie einmal umgekehrt dazu benutzen, unseren Einblick in den Entladungsvorgang zu erweitern. Dazu muß aber erst der Wert von ε/μ_0 mit erheblich größerer Sicherheit feststehen, als dies z. Z. der Fall ist.

Diskussion.

Weiss: Ich möchte zu den Ausführungen des Vortragenden noch hinzufügen, daß Cotton und ich eine Bestimmung dieser Größe $\frac{e}{m}$ aus dem Zeemaneffekt ausgeführt haben und daß wir gefunden haben 1,77, was in bester Übereinstimmung ist mit den neueren Werten von Bestelmeyer.

Aus der Sektion für Physik:

G. Meyer (Freiburg i. B.), Über die Kapillaritätskonstanten von Amalgamen.

Die Untersuchung der Oberflächenspannung verdünnter wässeriger Salzlösungen hat gezeigt, daß der Zusatz des Salzes die Oberflächenspannung des reinen Wassers entweder vermehrt oder vermindert, und daß in allen Fällen die Änderung der Oberflächenspannung der Menge des zugeführten Salzes nahe proportional ist. Anders liegen diese Verhältnisse bei verdünnten Lösungen von Metallen in Quecksilber. Die Oberflächenspannung des *Hg* ist eine konstante, d. h. von der Dauer des Bestehens der Oberfläche unabhängige, im Vakuum, wenn dieselbe mit *Hg*-Dampf allein in Berührung ist. Eine von Herrn Dr. Schmidt[1]) angestellte Untersuchung bezieht sich auf die Veränderungen, welche dieser konstante Wert durch Auflösen von Metallen in *Hg* erfährt.

Die Messung der Oberflächenspannung geschah in einem mittels der *Hg*-Luftpumpe evakuierten Apparate aus Glas, in dessen Innerem man durch Umkippen des ganzen Apparates eine Menge *Hg* aus einer elliptischen Öffnung in einem zusammenhängenden Strahle ausfließen ließ, dessen Oberfläche Schwingungen ausführt. Der Apparat wurde nacheinander mit hineindestilliertem *Hg* und verdünntem Amalgam gefüllt, mit beiden Füllungen bei gleicher Druckhöhe des ausfließenden *Hg* bzw. Amalgams die Wellenlänge auf dem Strahl und die Entleerungszeiten gleicher Volumina gemessen. Die Wellenlänge wurde auf einer stark vergrößerten Momentphotographie des Strahles ermittelt. Aus diesen Daten läßt sich das Verhältnis der Oberflächenspannungen $\frac{Hg}{\text{Amalgam}}$ bestimmen, und wenn man für die Oberflächenspannung des *Hg* den von Stöckle gefundenen Wert 44,4 zugrunde legt, auch der absolute Wert der Oberflächenspannung des Amalgams. Untersucht sind in dieser Weise Amalgame von I. *Zn, Cd, Tl, Sn, Pb, Au*; II. *Li, Ca, Sr, Ba*; III. *Na, K, Rb, Cs*. Die Metalle der Gruppen I und II wirken auf die Oberflächenspannung des *Hg* ähnlich wie die Auflösung von Salzen auf die Oberflächenspannung des Wassers, indem sie teils eine Erniedrigung, teils eine Erhöhung dieser Größe verursachen und in der äußersten Verdünnung die Veränderung der Oberflächenspannung mit der Menge des eingeführten Metalles wächst. Unter diesen Metallen befindet sich auch das *Li*. Abweichend verhalten sich die in Gruppe III zusammengefaßten Alkalimetalle. Von diesen kann man dem *Hg* eine mit dem Atomgewicht des zugesetzten Metalles steigende Menge zufügen, ohne die Oberflächenspannung zu beeinflussen; überschreitet man diese Menge, so findet innerhalb eines engen Konzentrationsintervalles eine nahezu sprungweise Abnahme der Oberflächenspannung statt, welche bei weiterem Metallzusatz in eine sehr langsame Abnahme übergeht. Das von dem beschriebenen abweichende Verhalten des *Cs* ist wahrscheinlich

1) F. Schmidt, Freiburger Dissert. 1911.

durch den nachweisbaren K-Gehalt desselben bedingt.

Diese Eigenschaft der Alkalimetalle tritt nicht allein hervor, wenn man die Oberflächenspannung der Amalgame gegen den Dampf im Vakuum mißt, sondern auch dann, wenn die Oberflächenspannung gegen Lösungen des in dem Hg gelösten Metalles untersucht wird, wie dies geschehen kann, wenn man unter gleichen Bedingungen schwingende Hg- und Amalgamstrahlen in die Salzlösung eintreten läßt. Es stellt sich heraus, daß das Li schon in den geringsten Spuren eine Abnahme der Oberflächenspannung des Hg bewirkt, während bei Na, K, Rb die ersten Zusätze nicht wirken und eine sprungweise Abnahme erfolgt in demselben Konzentrationsintervall, für welches ein solcher Sprung bei den Messungen im Vakuum auftrat. Eine weitere Vermehrung des Gehaltes an Alkalimetall ruft nur geringe Verminderungen der Oberflächenspannung hervor. Es findet sich für das kapillare Verhalten der Lösungen dieser Metalle in Hg keine Analogie bei den wässerigen Salzlösungen. Ein besonderes Interesse gewinnt das kapillare Verhalten der Alkaliamalgame gegen Salzlösungen, wenn man es vergleicht mit dem elektromotorischen Verhalten gegen dieselben Salzlösungen, welche Herr Göbel auf meine Veranlassung untersucht hat.

Er maß die Potentialdifferenz zwischen Strahlen von Hg und Amalgam, welche in die Salzlösung eintraten. Es zeigte sich, daß schon die geringsten Spuren Li das elektromotorische Verhalten von Hg beeinflussen, während man von Na, K, Rb wachsende Mengen dem Hg zusetzen muß, um eine elektromotorische Wirksamkeit des Metalles zu erkennen, daß innerhalb eines engen Konzentrationsintervalles eine sprungweise Änderung des elektromotorischen Verhaltens der Amalgame der drei letztgenannten Metalle erfolgt, daß weiterer Zusatz von Alkalimetall nur geringe Änderungen in der elektromotorischen Stellung des Amalgams hervorruft. Das Konzentrationsintervall, in dem die sprungweise Änderung des elektromotorischen Verhaltens geschieht, ist das nämliche, in dem die sprungweise Änderung der Oberflächenspannung erfolgt. Amalgame von solcher Verdünnung, daß deren Oberflächenspannung der des reinen Hg gleich ist, sind auch elektromotorisch dem reinen Hg gleichwertig. Zwischen dem kapillaren und dem elektromotorischen Verhalten dieser Amalgame besteht somit ein weitgehender Parallelismus.

Diskussion.

Becker-Heidelberg: Es ist mir nicht klar geworden, ob Sie Strahlen oder einzelne Tropfen benutzt haben.

Meyer: Strahlen; es ist gemessen an zusammenhängenden Strahlen, deren Oberfläche Schwingungen ausführt, unter Berücksichtigung der Amplitude der Schwingungen.

Becker: Man würde ja auch die von Herrn Lenard ausgearbeitete Methode schwingender Tropfen benutzen können. Wir haben vor einiger Zeit in Heidelberg derartige Versuche angestellt und allerdings gefunden, daß hier bei Quecksilber die Amplitude der Schwingungen sehr rasch so klein wird, daß große Genauigkeit dieser Messungen nur schwer zu erreichen ist. Ist das bei Ihnen nicht der Fall?

Meyer: Es handelt sich um Messungen an schwingenden Strahlen, deren Amplitude langsam abnimmt. Zugrunde gelegt ist die von Bahr gegebene Theorie dieser Schwingungen.

Becker: Dann möchte ich noch fragen, ob Sie nicht versucht haben, diese Messungen mit Strahlen in verschiedenen Gasen auszuführen. Wenn hier ein Spannungsunterschied zwischen Quecksilber und Gas besteht, so könnte man diesen durch Messung der geänderten Oberflächenspannung auffinden.

Meyer: Das ist bereits geschehen, es sind bereits Messungen an Quecksilberstrahlen in Gasen ausgeführt, und es hat sich herausgestellt, daß in verschiedenen Gasen die Oberflächenspannung des Quecksilbers verschieden stark beobachtet wird. Stöckle hat gefunden, daß an frischen Oberflächen die Oberflächenspannung des Quecksilbers einen hohen Wert hat, und daß die durch die Kondensation des Gases an der Oberfläche bedingte Änderung der Oberflächenspannung bei Stickstoff z. B. innerhalb $^3/_4$ Stunden verläuft.

Krüger: Ist da nicht ein enger Zusammenhang mit dem Zustandsdiagramm der Legierung zu erwarten?

Meyer: Die Konzentration der untersuchten Amalgame ist eine so geringe, daß man die gelösten Metalle wohl als einatomig betrachten kann.

Krüger: Kann man diese Amalgame noch als verdünnte Lösung betrachten?

Meyer: Ja.

W. Nernst (Berlin), Über ein allgemeines Gesetz, das Verhalten fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen betreffend.

Neuere Messungen der spezifischen Wärme haben es in Übereinstimmung mit den Forderungen der Quantentheorie außer Zweifel gesetzt, daß für jeden festen Körper vom absoluten Nullpunkt aufwärts sich ein gewisses Temperatur-

gebiet erstreckt, in welchem der Temperaturbegriff praktisch seine Bedeutung verliert. Es muß also in diesem Gebiete jede beliebige Eigenschaft, die durch das mittlere Verhalten der Atome bestimmt ist, wie, um nur ein Beispiel zu nennen, etwa das Volumen V, von der Temperatur unabhängig werden. Es wird also z. B.

$$\lim \frac{dV}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0).$$

Die Quantentheorie verlangt sogar streng genommen

$$\lim \frac{d^n V}{dT^n} = 0 \quad (\text{für } T = 0),$$

worin n eine beliebig große Zahl bedeuten kann. In Wirklichkeit wird diese letztere Forderung allerdings wohl kaum streng erfüllt sein.

Wir können noch einen Schritt weitergehen und auf jeden festen Körper die analogen Betrachtungen anwenden, die sich bei verdünnten Lösungen überall bewährt haben. Die Änderung, welche irgendeine Eigenschaft einer verdünnten Lösung durch Zusatz des gelösten Stoffes in sehr großer Verdünnung erfährt, kann der Konzentration der letzteren proportional gesetzt werden. Nun existiert ein bestimmtes Temperaturgebiet, in welchem die Atome des festen Körpers fast sämtlich ruhen; nur eine sehr kleine Anzahl von Atomen hat ein einziges Energiequantum bekommen, während die Zahl derjenigen Atome, die mehrere Energiequanten aufgenommen haben, gänzlich zu vernachlässigen ist. Dann können wir den festen Körper also auffassen als eine sehr verdünnte feste Lösung der erwähnten mit einem Energiequantum behafteten Atome in den sehr viel zahlreicheren ruhenden Atomen, und zwar ist die Konzentration des letzteren dem Energieinhalt proportional. Dabei ist es offenbar irrelevant, daß die Energiequanten fortwährend von Atom zu Atom wechseln. In diesem Temperaturgebiet befindet man sich bereits in meistens genügender Annäherung, wenn der Körper etwa bis zur Temperatur $\frac{\beta\nu}{6}$ abgekühlt ist. Da die $\beta\nu$-Werte zum Beispiel für Aluminium 405, für Kupfer 321, für Silber 221, für Blei 95, für Diamant 1940, für Jod 98, für Chlorkalium 218° betragen, so handelt es sich also um meistens experimentell sehr bequem erreichbare Temperaturgebiete.

Wir wollen den obigen Satz nunmehr an einer Anzahl Eigenschaften prüfen.

Spezifische Wärme. Hierfür gilt der Satz

$$C_p = C_v = 0 \quad (\text{für } T = 0),$$

dessen Gültigkeit in einzelnen Fällen so gut wie direkt bewiesen, in anderen aus dem Verlauf der Kurven mit großer Wahrscheinlichkeit erschlossen werden konnte.

Wärmeausdehnung. Aus den obigen Betrachtungen ist sofort zu schließen, daß wir das Volumen bei tiefen Temperaturen

$$V = V_0 + \alpha E$$

(E Energieinhalt, α eine individuelle Konstante) setzen können; der thermische Ausdehnungskoeffizient wird daher

$$\frac{dV}{dT} = \alpha C_v,$$

d. h. er ergibt sich bei tiefen Temperaturen der spezifischen Wärme proportional und verschwindet bei sehr tiefen Temperaturen. Dies Resultat gilt übrigens, wie Grüneisen[1]) gezeigt hat, bis zu recht hohen Temperaturen, und zwar findet er hier

$$\frac{dV}{dT} = \alpha C_p$$

(bei tiefen Temperaturen sind C_v und C_p einander praktisch völlig gleich).

Die vorstehende Formel, die übrigens bei ihrer theoretischen Ableitung einen Körper voraussetzt, dessen Frequenzen sämtlich gleich sind, wird von der Erfahrung vortrefflich bestätigt. Insbesondere haben ganz kürzlich von Herrn Chas. L. Lindemann bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs fortgesetzte, noch nicht veröffentlichte Messungen der thermischen Ausdehnung gezeigt, daß sie nicht nur bei tiefen Temperaturen sehr klein wird, sondern auch recht genau der Atomwärme proportional mit der Temperatur sich ändert.

Kompressibilität. Auch die Kompressibilität muß nach dem oben erwähnten Satze bei tiefen Temperaturen von der Temperatur unabhängig werden; dies ist eingehend kürzlich von Herrn Grüneisen[2]) nachgewiesen worden.

Die thermodynamischen Funktionen. Schreiben wir den zweiten Wärmesatz in der bekannten Fassung

$$A - U = T \cdot \frac{dA}{dT},$$

so ist von der Funktion U ohne weiteres klar, daß sie bei tiefen Temperaturen von der Temperatur unabhängig werden muß. Aber auch für A muß offenbar das gleiche gelten, weil erfahrungsgemäß auch der Inhalt an freier Energie durch unendlich kleine Beimengungen nur unendlich wenig geändert werden kann. Es folgt somit

$$\lim \frac{dU}{dT} = \lim \frac{dA}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0),$$

dies ist aber nichts anderes, als das vom Verfasser bereits vor sechs Jahren aufgestellte

1) Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. **13**, 426, 1911.
2) l. c., S. 501.

Wärmetheorem, das sich hier also als ein Spezialfall eines allgemeineren aus der Quantentheorie abgeleiteten Satzes ergibt[1]).

Wir kommen nunmehr zu einer Reihe von Eigenschaften, bei denen wir nicht über so konkrete Vorstellungen verfügen, wie in den obigen Fällen, und bei denen wir, wenn auch mit großer Wahrscheinlichkeit, so doch immer nur mit einer gewissen Reserve, die entsprechenden Schlüsse ziehen können.

Wärmeleitung. Hier fehlt es zurzeit an jeder speziellen Theorie. Nach Euckens Versuchen wird, wie man wohl sagen muß, wider alles Erwarten die Wärmeleitung von Isolatoren bei sehr tiefen Temperaturen außerordentlich groß. Beim Diamant ließ sich im Sinne obigen Satzes ein Temperaturgebiet erreichen, in welchem die Wärmeleitung nahe konstant blieb.

Elektrizitätsleitung. Entgegen den Forderungen der Elektronentheorie, aber ganz im Sinne der Quantentheorie fand Kamerlingh Onnes bei sehr tiefen Temperaturen ein Gebiet, in welchem sich der Widerstand des Platins nicht weiter änderte. Wie ferner der erwähnte Forscher und der Verfasser gleichzeitig fanden, tritt das Umbiegen der Widerstandskurve, das schließlich zur Parallelität mit der Abszisse (Temperatur) führt, um so eher bei den verschiedenen Metallen auf, je höher die Frequenz ihrer Atome ist. Der Verfasser konnte daher beim Aluminium, welches Metall einen sehr viel höheren ν-Wert als Platin besitzt (vergl. oben), eine Konstanz des Widerstandes schon bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes beobachten:

T	w
273,1	1,000
79,0	0,256
66,0	0,222
21,5	0,166
20,5	0,165
17,4	0,165

Blei, das einen kleinen ν-Wert besitzt, hat daher noch bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs einen stark mit der Temperatur veränderlichen Widerstand. Wir sind sogar in der Lage, aus dem Verlauf der Widerstandskurve bei tiefen Temperaturen die Schwingungszahl der Atome des betreffenden Metalls mit ziemlicher Sicherheit abzuleiten. Also auch hier ergibt sich eine sehr auffällige Beziehung zur Quantentheorie, die allerdings zurzeit einen mehr empirischen Charakter besitzt. Bis zum gewissen Grade ist es allerdings Herrn Lindemann[1]) gelungen, diese Beziehungen verständlich zu machen, indem er die Annahme einführte, daß der Widerstand durch die Zahl der Schwingungskreise bedingt sei.

Die auf diesem Gebiete gefundenen Regelmäßigkeiten möchte ich in folgender Weise zusammenfassen:

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes der Metalle hat einen ähnlichen, aber nicht genau gleichen Verlauf wie die Atomwärme. In dem Temperaturgebiet, in welchem die Atomwärme konstant nahe gleich 6 ist, ist der Widerstand annähernd der absoluten Temperatur proportional.

Thermokraft und Peltiereffekt. Hier ist zu erwarten, daß die Potentialdifferenz längs des Wärmegefälles in einem gleichen Metall verschwindet und diejenige zwischen zwei verschiedenen Metallen von der Temperatur unabhängig wird, wenn man sich hinreichend dem absoluten Nullpunkte nähert. Dann muß der Peltiereffekt bekanntlich, ebenso wie die Thermokraft, verschwinden. Sichere Daten zur Prüfung dieser Frage liegen noch nicht vor, doch ist eine Tendenz der Thermokraft, bei tiefer Temperatur abzufallen, unverkennbar[2]).

Diskussion.

Einstein: Ich möchte fragen, ob der Vortragende es nicht für möglich hält, daß die Leitfähigkeit reiner Metalle bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt unendlich wird. Kamerlingh Onnes hat ja gefunden, daß kleinste Beimengungen einen sehr großen Einfluß haben, und daß die reinsten Metalle einen außerordentlich kleinen Widerstand haben. Sind vielleicht verschiedene Proben von Aluminium vorhanden gewesen und daraufhin geprüft worden?

Nernst: Ich glaube auch, daß der hohe Wert beim Aluminium durch Verunreinigungen bedingt ist. Reines Aluminium ist ja zurzeit wohl sehr schwer herzustellen. Man könnte gewiß den Wert Null für den Widerstand ganz reiner Metalle annehmen, aber ich glaube, er wird doch für jedes Metall einen endlichen charakteristischen Wert haben.

Sommerfeld: Wie stellt sich die Quantentheorie den Einfluß kleiner Verunreinigungen vor?

Nernst: Lindemann hat angenommen, der Widerstand in der Nähe des absoluten Null-

1) Vergleiche hierzu auch die von F. Jüttner, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 139, 1911 u. O. Sackur, Ann. d. Phys. (4) **34**, 455, 1911, angestellten Betrachtungen.

1) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1911, S. 329.
2) Eine spezielle Theorie der obigen Phänome vom Standpunkt der Quantentheorie hat A. Bernoulli, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 689, 1911, zu geben versucht.

punkts wird bedingt durch die Bewegung der Atome. Dadurch wird der Widerstand viel größer. Nun befinden sich die Verunreinigungen in sog. fester Lösung. Es wäre möglich, daß die kleinen Verunreinigungen sich in einer Art Gaszustand befinden, d. h. daß sie bei tiefen Temperaturen schon in Bewegungen, in Schwingungen geraten, und dann wäre erklärt, daß sie einen großen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausüben. Diese Vorstellung hat vielleicht vieles für sich, aber etwas Sicheres kann man wohl nicht sagen.

v. Kowalski: Könnte man sich da nicht denken, daß die Verunreinigungen den Rotationszustand begünstigen infolge gewisser Unhomogenitäten? Wenn wir nach Lindemann die Rotation als die Ursache des Widerstandes auffassen, und die Unhomogenitäten begünstigen dann, daß die Systeme eine gewisse Rotationsfähigkeit bekommen, so wäre ja das Anwachsen des Widerstandes zu erklären.

Nernst: Wenn wir ein fremdes Atom zwischen vielen anderen haben, so wäre es denkbar, daß die Kraft, die dieses festhält, sehr klein ist.

v. Kowalski: Ja, das habe ich mir so vorgestellt.

Bernoulli: Herr Geheimrat Nernst hat darauf hingewiesen, daß eine Bestätigung der Quantentheorie auch aus Bestimmungen der Thermokräfte bei tiefen Temperaturen zu erwarten ist, daß aber bis jetzt noch keine Messungen bei hinreichend tiefen Temperaturen vorliegen. Dazu möchte ich erwähnen, daß, wie ich früher gezeigt habe, bereits die schon jetzt vorliegenden Bestimmungen der Thermokräfte bei höheren Temperaturen eine direkte Bestätigung der Quantentheorie und des Nernstschen Wärmetheorems ergeben haben. Es ist nämlich möglich, Formeln abzuleiten — ich habe sie in den Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **13**, 573, 1911, mitgeteilt —, welche es ermöglichen, die ultraroten Eigenschwingungen der Metalle aus Thermokräften in absolutem Maß zu berechnen. Dabei ergeben sich dieselben für alle genauer untersuchten Metalle in guter Übereinstimmung mit den bisher aus der spezifischen Wärme oder dem Schmelzpunkt ermittelten Werten. Ebenso läßt sich mit bemerkenswerter Genauigkeit das Planckschе Wirkungsquantum aus den Thermokräften berechnen.

Reinganum: Die Elektronentheorie ist gewiß noch sehr der Ausarbeitung bedürftig, aber sie hat doch auch schon sehr schöne Resultate gezeitigt, und diese werden wohl auch wieder zum Vorschein kommen, wenn die Theorie modifiziert ist, und nun kann es Gründe geben, daß die spezifische Wärme der Elektronen sich nicht bemerkbar macht, wenn sie auch vorhanden ist. Wenn wir uns denken, daß zwischen Elektronen und Atomen in Metallen zentrale anziehende Kräfte vorhanden sind, und daß sie zufolge dessen nicht gerade Bahnen beschreiben, sondern gekrümmte Bahnen, so ist es sehr wohl möglich, daß diese bei hoher Temperatur kleiner werden, so daß kinetische Energie gewonnen wird; bei wachsender Temperatur nimmt also die potentielle Energie ab, so daß also die Zunahme der kinetischen Energie kompensiert wird. Mit dieser Hypothese bliebe doch ein großer Teil der jetzigen Elektronentheorie erhalten. Eine Andeutung dafür liegt ferner in dem Thomsoneffekt. Bei Metallen, deren Elektronenzahl unabhängig von der Temperatur ist, ist dieser Effekt theoretisch derartig, daß die potentielle Energie der Elektronen kleiner wird an Stellen höherer Temperatur. Quantitativ führen die Theorien von Lorentz und Thomson zu verschiedenen Resultaten. Nach der Lorentzschen Theorie folgt, daß die gesamte Atomwärme des Elektrons zwei Drittel ist von der des einatomigen Gases, es kommt also da die Zahl zwei statt drei heraus; nach der Thomsonschen Theorie kommt sogar nur der Wert Eins heraus[1]). Und es könnte ja eine noch bessere spätere Formel sogar die spezifische Wärme Null ergeben, so daß also diese Eigenschaft der Elektronen, spezifische Wärme zu haben, sich in den Experimenten nicht zeigen würde.

Nernst: Ich möchte diesen Ausführungen zustimmen, dann aber gehorchen solche Elektronen doch nicht mehr den Gasgesetzen. Definiert man ihre Zustandsgleichung so, daß keine Energie mehr für sie übrig bleibt, so bleibt auch von den Gasgesetzen nichts übrig.

Reinganum: Die mittlere kinetische Energie ist ja unabhängig von den Gasgesetzen, und die Ableitung der Wärme- und Elektrizitätsleitung könnte daher wohl ziemlich unverändert erhalten bleiben.

1) Ableitung siehe bei M. Reinganum, Studie zur Elektronentheorie der Metalle. Heidelb. Akad. d. Wiss. (Stiftung Lanz), 10. Abh., S. 20 ff., 1911. (Nachträgliche Anmerkung des Diskussionsredners.)

E. Budde (Berlin), Zur Theorie des Michelsonschen Versuches.

§ 1. Die theoretische Deutung des Michelsonschen Versuches[1]) ist, abgesehen von der be-

1) Michelson, Sill. Journ. **22**, 120, 1881; siehe auch Selbstreferat in Beiblättern **5**, 790, 1881, an welcher Stelle übrigens die Bandnummer des Sill. Journ. irrtümlich mit **21** angegeben ist. A. A. Michelson u. E. W. Morley, Phil. Mag. (5) **24**, 449, 1887.

kannten Aberrationskorrektur des Herrn H. A. Lorentz, im wesentlichen dieselbe geblieben, die sein Urheber gegeben hat; als Beispiel zitiere ich nur die neueste Darstellung von Herrn Laue[1]), in welcher die schematische Figur der Michelsonschen Originalarbeit im übrigen beibehalten, die Berechnung der Weglänge aber durch eine eingezeichnete Verschiebung des Interferenzbildes unterstützt wird. Ich habe gegen diese Deutung Einwürfe zu erheben, die meines Erachtens eine Revision derselben erforderlich machen, nämlich:

I. Herr Michelson setzt die Bewegung der Erde unter Vernachlässigung ihrer Rotation aus zwei Komponenten zusammen, Revolution um die Sonne und Bewegung des Sonnensystems im Weltenraum. Die Vernachlässigung der Rotation ist natürlich berechtigt, aber die sogenannte Bewegung des Sonnensystems im Weltenraum ist ermittelt durch Positionsbeobachtungen gegen benachbarte Fixsterne; sie ist also Relativbewegung gegen die mittleren Zustände dieser Fixsterne, das heißt, wenn man die wirkliche Bewegung der Erde im Äther haben will, muß man noch eine dritte Komponente hinzufügen, das ist die mittlere Bewegung derjenigen Gestirne, welche für die Positionsbeobachtungen benutzt worden sind, gegen den Äther. Diese dritte Komponente ist vollständig unbekannt, und damit ist auch die Geschwindigkeit der Erde relativ zum Äther ein Vektor, über dessen Größe und Richtung wir zu einer gegebenen Zeit nichts aussagen können. Hieraus folgt ohne weiteres, daß einmalige Beobachtungen der Michelsonschen Art, auch wenn die Jahreszeit mit Rücksicht auf die „Bewegung des Sonnensystems im Weltenraum" passend ausgewählt ist, keine Beweiskraft haben, daß wirkliche Resultate vielmehr nur durch Beobachtungsserien zu erlangen sind, die systematisch zu verschiedenen Jahreszeiten vorgenommen werden, und zwar unter ausreichender Beachtung der Lage, in welcher sich die Ebene der Beobachtung jeweilig zu einem in der Ekliptik festgelegten Koordinatensystem befindet[2]).

II. Die übliche Deutung des Versuches enthält Fehler, von denen jeder einzelne eine Wirkung auf das Resultat haben kann, die von gleicher Ordnung ist, wie das bisher errechnete Resultat selbst.

a) Der erste von diesen Fehlern besteht darin, daß Herr Michelson und seine Nachfolger einfach mit den absoluten Längen der in Betracht kommenden Lichtwege rechneten. Es handelt sich aber bei dem Versuch um eine Interferenzerscheinung; diese hängt ab von Phasenunterschieden, und die Phasenunterschiede hängen ihrerseits ab von der Zahl der Wellenlängen, die auf den vom Licht durchlaufenen Strecken liegen. Diese Zahl ist nur dann, wenn es sich um ein ruhendes System handelt, den Weglängen einfach proportional. Ist aber das Koordinatensystem, in welchem der Beobachtungsapparat ruht, gegen den Äther in Bewegung, so findet das Dopplersche Prinzip Anwendung auf die Vorgänge der Spiegelung und Brechung, und dann (siehe die reproduzierte schematische Figur aus den zitierten Abhandlungen, Fig. 1) ist die Wellenlänge eines Strahles auf dem Wege OB im allgemeinen eine andere als auf dem Wege BO usw. Diese Abweichungen sind von erster Ordnung in bezug auf den Quotienten aus der Geschwindigkeit des Systems und der

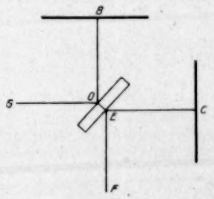


Fig. 1.

Geschwindigkeit des Lichts, können also nicht von vornherein vernachlässigt werden.

b) Ferner wird in der bisherigen Theorie die Dicke des durchsichtigen Glasspiegels einfach gleich Null genommen. Das Verhältnis: Dicke des Glasspiegels dividiert durch Armlänge des Metallspiegels, ist aber vermutlich eine Größe von gleicher Ordnung wie das Verhältnis: Revolutionsgeschwindigkeit der Erde dividiert durch Geschwindigkeit des Lichts; es scheint also nicht gerechtfertigt, dasselbe ohne weiteres gleich Null zu nehmen[1]).

Im folgenden versuche ich, eine Theorie des Michelsonschen Versuches unter Berücksichtigung dieser Umstände zu geben. Dabei sei von vornherein folgendes bemerkt:

1. Das Michelsonsche Kompensationsglas wird außer acht gelassen, weil es bezüglich der

1) M. Laue, Das Relativitätsprinzip, S. 14. Braunschweig 1911.

2) Diese Bemerkung trifft auch alle Versuche von ähnlicher Tendenz, wie diejenigen von Rayleigh und Brace, Mascart, Trouton und Nobel usw., auf die hier nicht eingegangen wird.

1) Herr H. Th. Simon hat Herrn Michelson, als dieser im Frühsommer d. Js. in Göttingen anwesend war, auf meine Bitte gefragt, wie dick der durchsichtige Spiegel bei seinen Versuchen gewesen sei, und die Antwort erhalten: 8 bis 10 mm.

Fresnel-Fizeauschen Mitschleppung des Äthers zwei entgegengesetzte Wirkungen hat, die sich aufheben, und weil es im übrigen jederzeit durch eine entsprechende Abänderung des Armes OC (Fig. 1) ersetzt werden kann.

2. Die ganze Rechnung wird in der Einfallsebene, die zugleich Ebene der Zeichnung ist, geführt; es wird also angenommen, das ganze System der Spiegel, einschließlich des Beleuchtungsapparates und des Beobachters, habe im Äther zwei Seitengeschwindigkeiten u und v, die in der jeweilig horizontalen Ebene der Beobachtung liegen. Die Resultante von u und v heiße ω. Es wird im allgemeinen eine dritte Geschwindigkeitskomponente vorhanden sein, die senkrecht auf der Ebene der Beobachtung steht; man überzeugt sich aber leicht, daß diese Komponente das Resultat, welches durch eine Drehung des Apparates in der Horizontalebene herbeigeführt wird, nicht ändern kann.

§ 2. Wellenlänge der Luftwege. Für die Rechnung wird angenommen, der durchsichtige Spiegel des Michelsonschen Versuches mache mit dem auffallenden Strahlenbündel einen Winkel von genau 45°. In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich eine Formel angegeben, welche das Dopplersche Prinzip für bewegte Spiegel in erster Annäherung ausspricht. Verfolgt man die dortige Entwickelung bis zur zweiten Annäherung, so findet man durch eine leichte Rechnung

$$l_1 = l\left(1 - 2\frac{\omega}{c}\cos\varphi\cos\alpha + 2\frac{\omega^2}{c^2}\cos^2\varphi\right). \quad (1)$$

Hierin ist l die Länge eines Wellenzuges vor der Reflexion, l_1 dieselbe nach der Reflexion, ω die Geschwindigkeit des Spiegels, c die Geschwindigkeit des Lichts, φ der Winkel, welchen die Bewegung des Spiegels mit seiner nach der Lichtseite hin gerichteten Normale macht, und α der Einfallswinkel.

Gl. (1) ist in der zitierten Abhandlung abgeleitet unter der Annahme, der Reflexionswinkel könne dem Einfallswinkel gleich gesetzt werden. Diese Annahme beeinträchtigt das Resultat nicht, solange es sich nur um Wirkungen erster Ordnung handelt, sie ist aber nicht mehr zulässig, wenn Genauigkeit zweiter Ordnung angestrebt wird. Indessen, wenn α und $\varphi = 0$ sind, ist sie richtig, und für den Spezialfall, wo $\alpha = 45°$ ist, ergibt die Durchrechnung, daß Gl. (1) erhalten bleibt. Diese kann demnach hier unbedenklich benutzt werden.

Fall A. Das System bewege sich in der Richtung GO der einfallenden Strahlen mit der Geschwindigkeit u. Als ersten Strahl bezeichnen wir denjenigen, der das Glas des Spiegels von O aus durchsetzt, und zählen den Weg GO als ersten, OE als zweiten, EC als dritten, CE als vierten, EF als neunten. Auf dem ersten Wege GO habe der Strahl die Wellenlänge λ_1'. Dieselbe Wellenlänge hat er auf dem dritten Wege EC, der Spiegel C aber hat die Geschwindigkeit u (in der Figur nach rechts), also ist für ihn $\cos\varphi = -1$, $\cos\alpha = 1$, also ist nach der Reflexion auf dem vierten Wege CE

$$\lambda_4' = \lambda_1'\left(1 + 2\frac{u}{c} + 2\frac{u^2}{c^2}\right).$$

Dieser Strahl wird im Punkte E nach F hin reflektiert. Für den Punkt E ist $\cos\varphi = \cos\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}}$, also ist auf dem (neunten) Wege EF

$$\lambda_9' = \lambda_4'\left(1 - \frac{u}{c} + \frac{u^2}{c^2}\right) = \lambda_1'\left(1 + \frac{u}{c} + \frac{u^2}{c^2}\right).$$

Als zweiten Strahl bezeichnen wir denjenigen, der in O nach B reflektiert wird, und rechnen für ihn den Weg GO (aus später einleuchtendem Grunde) als fünften, OB als sechsten, BO als siebenten, OE (die Ungenauigkeit, welche hier durch die vereinfachte Zeichnung hervorgebracht ist, wird der Leser leicht ergänzen) als achten, EF wieder als neunten.

Für die Spiegelung in O ist $\cos\varphi = -\sqrt{\frac{1}{2}}$, $\cos\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}}$, also ist seine Wellenlänge auf dem sechsten Weg OB

$$\lambda_6' = \lambda_1'\left(1 + \frac{u}{c} + \frac{u^2}{c^2}\right).$$

Für die Reflexion am Punkte B ist $\cos\varphi = 0$, also ist auf dem siebenten Wege BO

$$\lambda_7' = \lambda_6'.$$

Dieselbe Wellenlänge hat dieser Strahl, nachdem er den durchsichtigen Spiegel passiert hat. Der Vergleich von λ_7' mit λ_9' zeigt, daß $\lambda_7' = \lambda_9'$, d. h. die beiden Strahlen gehen vom Punkte E mit gleicher Wellenlänge nach F; ihr weiteres Verhalten ist ausschließlich durch den in E vorhandenen Gangunterschied bestimmt.

Die vorstehende Rechnung reicht demnach aus, um den Satz zu begründen, daß die zu beobachtende Interferenzerscheinung unabhängig ist von der Entfernung, die zwischen dem Beobachtungsfernrohr und dem Punkte E der Fig. 1 liegt; will man aber die wirkliche Wellenlänge haben, so muß man noch bedenken, daß auch die Lichtquelle an der Bewegung der Erde teilnimmt, und zwar mit der Geschwindigkeit u in der Richtung der von ihr nach O gehenden Strahlen. Ist also die natürliche, d. h. die im ruhenden Äther vorhandene Wellenlänge λ, so hat der Strahl auf dem ersten und fünften

1) E. Budde, diese Zeitschr. **12**, 725, 1911.

Wege die wirkliche Wellenlänge $\lambda\left(1-\frac{u}{c}\right)$, und diese ist noch in die vorstehenden Formeln für λ_1' einzufügen. Man erhält dann die folgende Liste, bei welcher der bequemeren späteren Verwendung wegen die reziproken Werte der Wellenlängen aufgeführt sind,

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{\lambda_1}=\frac{1}{\lambda_3}=\frac{1}{\lambda_5}=\frac{1}{\lambda}\left(1+\frac{u}{c}+\frac{u^2}{c^2}\right),\\ &\frac{1}{\lambda_4}=\frac{1}{\lambda}\left(1-\frac{u}{c}+\frac{u^2}{c^2}\right),\\ &\frac{1}{\lambda_6}=\frac{1}{\lambda_7}=\frac{1}{\lambda}. \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

Fall B. Das System bewegt sich in der Richtung OB der Fig. 1; seine Geschwindigkeit werde als v bezeichnet; die Strahlen und die Wege werden wie vorhin numeriert.

Strahl 1. Das Bündel der auf den Glasspiegel fallenden Strahlen wird als parallel vorausgesetzt und habe endliche Breite. Dann hat der Strahl, wenn er in O den Spiegel trifft, einfach die natürliche Wellenlänge λ; dieselbe hat er auf dem dritten Wege EC, und da für den Spiegel C $\cos\varphi = 0$ ist, hat er auch die gleiche Wellenlänge auf dem vierten Wege CE. Für den neunten Weg ist $\cos\varphi = -\sqrt{\frac{1}{2}}$, $\cos\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}}$, also wird

$$\lambda_9 = \lambda\left(1+\frac{v}{c}+\frac{v^2}{c^2}\right).$$

Auf dem fünften Wege ist wieder $\lambda_5 = \lambda$; auf dem sechsten ist $\cos\varphi = \cos\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}}$, also

$$\lambda_6 = \lambda\left(1-\frac{v}{c}+\frac{v^2}{c^2}\right).$$

Für die Reflexion am Spiegel B ist $\cos\varphi = -1$, $\cos\alpha = 1$ also

$$\lambda_7 = \lambda_6\left(1+2\frac{v}{c}+2\frac{v^2}{c^2}\right) = \lambda\left(1+\frac{v}{c}+\frac{v^2}{c^2}\right).$$

Dieselbe Wellenlänge hat der Strahl, nachdem er den Glasspiegel passiert hat, und es ist, wie die Gleichungen zeigen, wieder $\lambda_7 = \lambda_9$, also die Interferenzerscheinung nur von dem Gangunterschied in E abhängig. Die Zusammenstellung der reziproken Werte ergibt hier folgende Liste:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{\lambda_1}=\frac{1}{\lambda_3}=\frac{1}{\lambda_4}=\frac{1}{\lambda_5}=\frac{1}{\lambda},\\ &\frac{1}{\lambda_6}=\frac{1}{\lambda}\left(1+\frac{v}{c}\right),\\ &\frac{1}{\lambda_7}=\frac{1}{\lambda}\left(1-\frac{v}{c}\right). \end{aligned}\right| \qquad (3)$$

§ 3. Die Wege im Glas. In Fig. 2 stelle JK die vordere, $J'K'$ die hintere Fläche des

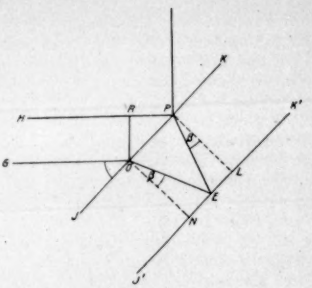


Fig. 2.

Glasspiegels dar. Sobald man diesem Spiegel eine endliche Dicke zuschreibt, werden zwei Strahlen, die seine Vorderwand im Punkte O treffen, im allgemeinen nach den verschiedenen Reflexionen die Hinterwand nicht in dem gleichen Punkt erreichen. Wir lassen also den ersten Strahl auf dem Wege GO (Fig. 2) in den Spiegel eintreten, den zweiten auf einem anderen Wege HP; die Distanz OR nennen wir b. Der erste Strahl geht dann von O nach einem Punkte E der Rückwand; der zweite Strahl geht vom Glasspiegel zum Metallspiegel B, wird reflektiert und tritt in dem Punkt P in den Glasspiegel ein. Die Größe b läßt sich dann so bestimmen, daß der Austrittspunkt des zweiten Strahles gleichfalls in E fällt.

Um bequeme Bezeichnungen zu haben, denken wir uns durch den Punkt O als Anfangspunkt zwei Koordinatensysteme gelegt: das erste heiße System der x, y, es soll im Äther ruhen; die positive x-Richtung ist die Richtung GO, die positive Richtung der y geht nach dem Metallspiegel B hin. Das zweite System der ξ, η bewege sich mit dem Glase. Seine Achsen haben dieselbe Richtung wie die des vorigen Systems, und zur Zeit Null sollen beide Systeme zusammenfallen.

Oben wurde schon gesagt, daß der Quotient aus Dicke des Glasspiegels und mittlerem Abstand der Metallspiegel eine Größe von annähernd gleicher Ordnung sein kann wie $\frac{u}{c}$ und $\frac{v}{c}$; sie soll hier durchweg als solche behandelt werden, d. h. wenn δ die Dicke des Glasspiegels ist, so soll für alle Größen, in welche δ als Faktor eingeht, in $\frac{u}{c}$ und $\frac{v}{c}$ nur Genauigkeit erster Ordnung erstrebt werden.

Man kann sich dann den Lorentzschen

Satz[1]) zunutze machen, nach welchem die geometrischen Gesetze der Brechung und Spiegelung für die Relativbeobachtung in erster Ordnung erhalten bleiben. Wir werden also die Werte, die für das Glas in Betracht kommen, im System der ξ, η berechnen. Wir werden ferner annehmen, der Brechungskoeffizient des Glases sei für die Relativbeobachtung genau $= 1{,}5$; ein kleiner Fehler dieser Annahme würde schließlich nur eine kleine numerische, keine prinzipielle Korrektur der Ergebnisse nötig machen. In der Annahme, daß der relative Brechungskoeffizient $= 1{,}5$ sei, ist dann bereits alles enthalten, was über den Einfluß der Bewegung auf die Brechung einschließlich der Fresnel-Fizeauschen Mitschleppung des Äthers zu sagen wäre, so daß auf die Einzelheiten der Brechungserscheinungen keine besondere Rücksicht mehr zu nehmen ist.

Es sind dann folgende Erwägungen anzustellen:

Die Einfallswinkel sind in allen Fällen 45^0; nennen wir die Brechungswinkel β, so ist

$$\sin\beta = \sqrt{\frac{2}{9}}, \quad \cos\beta = \sqrt{\frac{7}{9}}.$$

Man sieht aus der Figur ohne weiteres, daß $NE = EL = \delta \operatorname{tang}\beta = \delta\sqrt{\frac{2}{7}}$ ist. Ferner ist $OP = NL = 2NE$, also $OR = 2\sqrt{\frac{1}{2}}\cdot\delta\sqrt{\frac{2}{7}}$ oder

$$b = 2\delta\sqrt{\frac{1}{7}}. \tag{4}$$

Ferner ist die Bahnlänge beider Strahlen $OE = PE = \frac{\delta}{\cos\beta}$ oder

$$OE = PE = \delta\cdot 3\sqrt{\frac{1}{7}}.$$

Endlich finden sich für die Koordinaten des Punktes E leicht die Ausdrücke

$$\xi_e = \delta\left(\sqrt{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{7}}\right), \tag{5}$$

$$\eta_e = \delta\left(-\sqrt{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{7}}\right). \tag{6}$$

Für das weitere sind die beiden Hauptfälle zu unterscheiden:

Fall A. Das System bewegt sich im Sinne der positiven x-Richtung. Dann ist die relative Geschwindigkeit, mit welcher der erste Strahl in O anlangt, $c - u$. Die relative Geschwindigkeit im Glase ist also $\frac{2}{3}(c-u)$; also die Zeit τ_2, welche der erste Strahl für den Weg OE gebraucht, ist $\frac{3}{2}\frac{OE}{c-u}$.

Wir schreiben dies in der Form

$$c\tau_2 = \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}\left(1 + \frac{u}{c}\right). \tag{7}$$

Die relative Wellenlänge des Strahles GO ist λ, also ist die Zahl der Wellen, welche auf dem Wege OE liegen, $OE\cdot\frac{3}{2\lambda}$ oder, wenn die Wellenzahl ein für allemal ν heißt,

$$\lambda\nu_2 = \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}. \tag{8}$$

Die relative Geschwindigkeit des Strahles BP ist bis auf Größen zweiter Ordnung c, also ist die relative Geschwindigkeit dieses Strahles im Glase $\frac{2}{3}c$; d. h. die Zeit, welche der Strahl für den Weg PE gebraucht, ist bestimmt durch die Gleichung

$$c\tau_3 = \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}. \tag{9}$$

Für die Wellenlänge des Strahles auf dem siebenten Wege hatten wir oben die Gleichung $\lambda_7 = \lambda$ gefunden, also ist die Wellenzahl auf dem Wege PE bestimmt durch

$$\lambda\nu_3 = \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}. \tag{10}$$

Fall B. Bewegung nach der Richtung der positiven y. Auf dem ersten Wege ist die relative Geschwindigkeit des Lichts bis auf Größen höherer Ordnung $= c$, also braucht der Strahl für den Weg OE eine Zeit, welche bestimmt ist durch die Gleichung

$$c\tau_2 = \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}. \tag{11}$$

Die relative Wellenlänge ist λ, also

$$\lambda\nu_2 = \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}. \tag{12}$$

Der zweite Strahl erreicht den Punkt P vom Metallspiegel B aus. Auf dem siebenten Wege hat also das Licht die relative Geschwindigkeit $c + v$ und demgemäß im Glase die relative Geschwindigkeit $\frac{2}{3}(c+v)$. Folglich gilt für die Zeit, welche der Strahl auf dem Wege PE gebraucht, die Gleichung

$$c\tau_3 = \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}\left(1 - \frac{v}{c}\right). \tag{13}$$

Für die Wellenlänge auf dem siebenten Wege fanden wir $\frac{1}{\lambda_7} = \frac{1}{\lambda}\left(1 - \frac{v}{c}\right)$, im Glase ist also

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen, S. 87. Leiden 1895.

$\frac{1}{\lambda_8} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{3}{2}\left(1 - \frac{v}{c}\right)$, folglich gilt für die Zahl der Wellen auf dem Wege PE die Gleichung

$$\lambda \nu_8 = \delta \frac{9}{2} \sqrt{\frac{1}{7}\left(1 - \frac{v}{c}\right)}. \qquad (14)$$

§ 4. Die vollständigen Wege im Fall A. Das System der Spiegel usw. bewegt sich in der Richtung der x. Es gelten die Gleichungen (2), (7), (8), (9) und (10).

Erster Weg. Wir lassen den Strahl I zur Zeit Null beginnen, und zwar, um das örtliche und zeitliche Zusammentreffen mit dem Strahl II zu erzielen, in einem Punkt der Achse der x, welcher die vorläufig unbestimmte Koordinate a hat[1]). Bis er den Glasspiegel erreicht, vergeht eine Zeit τ_1. Nach Verlauf derselben ist der Punkt der vorderen Spiegelwand, welcher zur Zeit Null in O lag, um $\tau_1 u$ fortgeschritten. Die Länge des Weges, welche der Strahl zurückzulegen hat, ist also $\tau_1 u - a$, und da diese Strecke in der Zeit τ_1 zurückgelegt wird, ist

$$c\tau_1 = -a + \tau_1 u$$
$$\tau_1 = -\frac{a}{c-u},$$

also

$$c\tau_1 = -a\left(1 + \frac{u}{c} + \frac{u^2}{c^2}\right). \qquad (15)$$

Nach Gleichung (2) ist die Zahl der Wellen, welche auf diesem Wege liegt, bestimmt durch

$$\lambda \nu_1 = -a\left(1 + 2\frac{u}{c} + 3\frac{u^2}{c^2}\right). \qquad (16)$$

Der Punkt, in welchem die vordere Spiegelwand vom Strahl geschnitten wird, hat die Koordinaten $x_1 = \tau_1 u$, $y = 0$ also, wenn die Schnittpunkte ein für allemal nach der Wegnummer markiert werden,

$$x_1 = a\left(-\frac{u}{c} - \frac{u^2}{c^2}\right), \qquad (17)$$
$$y_1 = 0. \qquad (18)$$

Zweiter Weg. Die Zahl der auf der zweiten Strecke liegenden Wellen ist im vorigen Paragraphen bereits bestimmt. Wenn der Strahl im Punkte E ankommt, ist die Zeit $\tau_1 + \tau_2$ vergangen. Der Punkt E hat also den Weg $(\tau_1 + \tau_2) u$ zurückgelegt. Seine Koordinaten sind also dann

$$x_2 = \xi_\epsilon + (\tau_1 + \tau_2) u, \qquad (19)$$
$$y_2 = \eta_\epsilon. \qquad (20)$$

Dritter Weg. Derselbe führt von diesem Ausgangspunkt zum Spiegel C. Nach Verlauf der Zeit τ_3 ist der Spiegel C um $(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) u$ fortgeschritten. Der Punkt, in dem er getroffen wird, hat also, wenn der Abstand des Spiegels C vom Koordinatenanfang zur Zeit Null mit D_1 bezeichnet wird, die x-Koordinate $D_1 + (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) u$. Die Länge des zurückzulegenden Weges ist $x_3 - x_2$ und dieser wird in der Zeit τ_3 zurückgelegt, also ist nach Gleichung (19)

$$c\tau_3 = D_1 - \xi_\epsilon + \tau_3 u.$$

Durch einfache Ausrechnung folgt

$$c\tau_3 = (D_1 - \xi_\epsilon)\left(1 + \frac{u}{c} + \frac{u^2}{c^2}\right), \qquad (21)$$

$$\left.\begin{aligned} x_3 = D_1\left(1 + \frac{u}{c} + \frac{u^2}{c^2}\right) + a\left(-\frac{u}{c} - \frac{u^2}{c^2}\right) + \\ + \xi\left(-\frac{u}{c} - \frac{u^2}{c^2}\right) + c\tau_2 \frac{u}{c}, \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

$$y_3 = \eta_\epsilon. \qquad (23)$$

Für die Zahl der Wellen ergibt sich aus Gleichung (2)

$$\lambda \nu_3 = (D_1 - \xi_\epsilon)\left(1 + 2\frac{u}{c} + 3\frac{u^2}{c^2}\right). \qquad (24)$$

Vierter Weg. Derselbe geht vom Spiegel C zur Hinterwand des Glasspiegels und erfordert die Zeit τ_4. Am Schluß derselben ist die x-Koordinate von E $\xi + (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4) u$. Die Länge des Weges ist $x_3 - x_4$, d. i. $D_1 - \xi_\epsilon - \tau_4 u$, also

$$c\tau_4 = (D_1 - \xi_\epsilon) - \tau_4 u.$$

Hieraus durch einfache Ausrechnung

$$c\tau_4 = (D_1 - \xi_\epsilon)\left(1 - \frac{u}{c} + \frac{u^2}{c^2}\right), \qquad (25)$$

$$\left.\begin{aligned} x_4 = a\left(-\frac{u}{c} - \frac{u^2}{c^2}\right) + D_1 \cdot 2\frac{u}{c} + \\ + \xi\left(1 - 2\frac{u}{c}\right) + c\tau_2 \frac{u}{c}, \end{aligned}\right\} \qquad (26)$$

$$y_4 = \eta_\epsilon. \qquad (27)$$

Aus Gleichung (25) und (2) ergibt sich dann

$$\lambda \nu_4 = (D_1 - \xi_\epsilon)\left(1 - 2\frac{u}{c} + 3\frac{u^2}{c^2}\right). \qquad (28)$$

Der Strahl II.

Fünfter Weg. Derselbe beginnt zur Zeit Null im Punkte $x = 0$, $y = b$. Aus Fig. 2 sieht man ohne weiteres, daß zur Zeit Null der Abstand dieses Punktes vom Spiegel b ist. Der Strahl braucht die Zeit τ_5. Er trifft also den Spiegel im Punkte $y = b$, $x = b + \tau_5 u$. Es wird also

$$c\tau_5 = b + \tau_5 u.$$

Hieraus durch einfache Ausrechnung, wobei, weil b eine Größe von der Ordnung δ, nur die erste Potenz von $\frac{u}{c}$ berücksichtigt wird

1) Sollte a positiv werden, so würde das nicht bedeuten, daß der Anfang des ersten Strahles in das Glas fällt, sondern nur, daß dem zweiten Strahl eine Anfangslänge $-a$ zuzusetzen wäre; a kann also unbedenklich als algebraische Weglänge benutzt werden.

$$c\tau_5 = b\left(1 + \frac{u}{c}\right), \tag{29}$$

$$x_5 = b\left(1 + \frac{u}{c}\right), \tag{30}$$

$$y_5 = b. \tag{31}$$

Mit Gleichung (2) folgt ferner

$$\lambda\nu_5 = b\left(1 + 2\frac{u}{c}\right). \tag{32}$$

Sechster Weg. Der Abstand des Spiegels B vom Koordinatenanfang zur Zeit Null sei D_2. Der Punkt, in welchem der Strahl den Spiegel C trifft, hat die y-Koordinate D_2. Seine x-Koordinate ist nicht x_5, sondern ist um $\tau_6 u$ in der x-Richtung fortgerückt. Der Weg setzt sich also zusammen aus den beiden Komponenten $D_2 - b$ und $\tau_6 u$, d. h. es ist

$$c^2\tau_6{}^2 = (D_2 - b)^2 + \tau_6{}^2 u^2.$$

Hieraus durch einfache Ausrechnung, wobei $\sqrt{c^2 - u^2} = c\left(1 - \frac{u^2}{2c^2}\right)$ gesetzt wird.

$$c\tau_6 = (D_2 - b)\left(1 + \frac{u^2}{2c^2}\right), \tag{33}$$

$$x_6 = x_5 + \tau_6 u = D_2\frac{u}{c} + b, \tag{34}$$

$$y_6 = D_2, \tag{35}$$

$$\lambda\nu_6 = D_2\left(1 + \frac{u^2}{2c^2}\right) - b. \tag{36}$$

Siebenter Weg. Die Weglänge ist offenbar dieselbe wie auf dem sechsten Wege. Die x-Koordinate des Punktes, in welchem der von B zurückkehrende Strahl die vordere Spiegelwand trifft, ist $x_5 + 2\tau_6 u$. Hieraus ergibt sich

$$c\tau_7 = (D_2 - b)\left(1 + \frac{u^2}{2c^2}\right), \tag{37}$$

$$x_7 = D_2 \cdot 2\frac{u}{c} + b\left(1 - \frac{u}{c}\right), \tag{38}$$

$$y_7 = b. \tag{39}$$

$$\lambda\nu_7 = D_2\left(1 + \frac{u^2}{2c^2}\right) - b. \tag{40}$$

Achter Weg. Weglänge und Wellenzahl sind aus § 3 bereits bekannt. Die x-Koordinate des Punktes, in welchem der Strahl den Spiegel verläßt, ist offenbar $\xi_\varepsilon + b + (\tau_5 + \tau_6 + \tau_7 + \tau_8)u$. Sie ergibt ausgerechnet

$$x_8 = D_2 \cdot 2\frac{u}{c} + \xi_\varepsilon + b\left(1 - \frac{u}{c}\right) + c\tau_8\frac{u}{c}, \tag{41}$$

$$y_8 = \eta_\varepsilon. \tag{42}$$

Vergleich beider Strahlen. Die beiden Strahlen I und II müssen nun zunächst die Bedingungen erfüllen, daß sie gleichzeitig an derselben Stelle die Rückwand des Spiegels verlassen, d. h. sie müssen den Gleichungen genügen $x_4 = x_8$, $y_4 = y_8$, $\sum_1^4 \tau = \sum_5^8 \tau$. Von diesen ist die zweite durch die in Fig. 4 getroffene Wah von b bereits identisch erfüllt; die erste und die dritte aber sind einander äquivalent; denn wenn $x_4 = x_8$ und $y_4 = y_8$ sein soll, so ist damit auch gesagt, daß die Gleichung der Rückwand des Glasspiegels, wenn sie durch die beim ersten Strahl vorkommenden Größen ausgedrückt wird, im ruhenden Koordinatensystem dieselbe sein muß, wie wenn sie durch die Größen des zweiten Strahls dargestellt wird. Zur Zeit Null war die Gleichung dieser Rückwand $y = x - \delta\sqrt{2}$. Zur Schlußzeit der Untersuchung wird sie einerseits

$$y = x - \delta\sqrt{2} - (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4)u,$$

andererseits

$$y = x - \delta\sqrt{2} - (\tau_5 + \tau_6 + \tau_7 + \tau_8)u.$$

Die Identität dieser beiden Gleichungen ist aber gleichwertig mit der dritten der obigen Bedingungen. Es bleibt also als Bedingungsgleichung $x_4 = x_8$ oder

$$\left.\begin{aligned} 0 = a\left(-\frac{u}{c} - \frac{u^2}{c^2}\right) + (D_1 - D_2)\,2\frac{u}{c} + \\ + \xi_\varepsilon\left(-2\frac{u}{c}\right) + b\left(-1 + \frac{u}{c}\right) + c(\tau_2 - \tau_8)\frac{u}{c}. \end{aligned}\right| \tag{43}$$

Wir vergleichen nun die Wellenwege, indem wir die Differenz $\Delta_u' = \lambda(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4) - \lambda(\nu_5 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8)$ herstellen. Hierzu ist aber folgendes zu bemerken. Die Größe Δ_u' gibt die Differenzen der Wellenwege an, nicht aber ohne weiteres die im Punkte E auftretende Phasendifferenz; denn es ist noch zu bedenken, daß der Strahl I zur Zeit Null im Punkte $x = a$ begann, während Strahl II in $x = 0$ anfing; der erstere hatte also zur Zeit Null bereits einen Phasenvorsprung, den wir, da es auf ganze Wellenlängen nicht ankommt, einfach mit $\frac{a}{\lambda_1}$ beziffern. Wir haben also, um die schließliche Phasendifferenz zu erhalten, zu der Summe $\lambda(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4)$ noch ein Ergänzungsglied hinzuzufügen, welches, da die Wellenlänge auf dem Wege a gleich $\lambda\left(1 - \frac{u}{c}\right)$ ist, den Betrag $a\left(1 + \frac{u}{c} + \frac{u^2}{c^2}\right)$ hat. Damit wird

$$\left.\begin{aligned} \Delta_u = a\left(-\frac{u}{c} - 2\frac{u^2}{c^2}\right) + D_1\left(2 + 6\frac{u^2}{c^2}\right) + \\ + D_2\left(-\frac{u}{c} - \frac{u^2}{c^2}\right) + \xi_\varepsilon\left(-2 - 6\frac{u^2}{c^2}\right) + \\ + b\left(1 - 2\frac{u}{c}\right). \end{aligned}\right| \tag{44}$$

In Gleichung (43) kann der letzte Posten beiseite gelassen werden, weil $\tau_2 - \tau_8$ bereits

den Faktor $\frac{u}{c}$ enthält. Ebenso kann in Gleichung (44) der Posten $-6\xi\frac{u^2}{c^2}$ vernachlässigt werden. Danach ergibt die Elimination von a aus (43) und (44)

$$\left.\begin{aligned}\Delta_u = D_1\left(2-2\frac{u}{c}+4\frac{u^2}{c^2}\right)+\\ +D_2\left(-2+2\frac{u}{c}+\frac{u^2}{c^2}\right)+\\ +\xi_e\left(-2+2\frac{u}{c}\right)+b\cdot\left(-2\frac{u}{c}\right).\end{aligned}\right| \quad (45)$$

Man kann schon hier einen beachtenswerten Schluß ziehen. Wir wollen annehmen, der Beobachter bringe seinen Apparat in solche Richtung, daß $u=\omega$ ist, und stelle ihn in dieser Lage ein. Er wird den einen der beiden Abstände, etwa D_1, willkürlich fixieren und den zweiten so adjustieren, daß die mittlere Interferenzlinie mitten im Gesichtsfelde seines Fernrohrs erscheint, d. h. er bestimmt D_2 so, daß Δ_u eine ganze Zahl von Wellenlängen umfaßt, also etwa gleich $m\lambda$ wird, wo m eine ganze Zahl ist. Wäre die Möglichkeit vorhanden, daß der Beobachter das Vorüberschlüpfen von einer oder mehreren ganzen Wellenlängen übersehen könnte, so müßte darauf Rücksicht genommen werden, daß der Buchstabe m bei verschiedenen Beobachtungen unter Umständen verschiedene Werte haben kann; bei der Michelson-Morleyschen Form des Versuches ist diese Möglichkeit aber ausgeschlossen, man kann also von vornherein $m=0$ nehmen. Dann ist also die Gleichung

$$\Delta_u = 0$$

die Bedingungsgleichung für D_2, welche der Einstellung des Apparates in der ersten Lage entspricht; und da bei späteren Beobachtungen nichts weiter vorgenommen wird, als eine Drehung des Apparates, so bleibt diese Bedingungsgleichung für sämtliche weiteren Beobachtungen bestehen. Sie liefert

$$D_2 = D_1\left(1+\frac{5}{2}\frac{\omega^2}{c^2}\right)-\xi_e-b\frac{\omega}{c}. \quad (46)$$

Dreht man nun den ganzen Apparat um 180°, so wird $u=-\omega$, und die Phasendifferenz, welche sich aus dieser Drehung ergibt, wird offenbar bestimmt durch den Ausdruck [vgl. Gleichung (45)]

$$\left.\begin{aligned}\Delta_{u=-\omega}-\Delta_{u=\omega} = (D_1-D_2)\cdot 4\frac{\omega}{c}+\\ +\xi_e\left(-4\frac{\omega}{c}\right)+b\cdot 4\frac{\omega}{c}.\end{aligned}\right| \quad (47)$$

Nach Gleichung (46) verschwinden die beiden D vollständig aus dem Resultat, und es bleibt innerhalb der vorgeschriebenen Genauigkeitsgrenzen nur übrig

$$\Delta_{u=-\omega}-\Delta_{u=\omega} = b\cdot 4\frac{\omega}{c} = \delta\cdot 8\sqrt{\frac{1}{7}}\frac{\omega}{c}. \quad (48)$$

Die ganze Differenz, welche bei der Drehung des Apparates um 180° auftritt, beruht also einzig auf der Dicke des Glasspiegels.

§ 5. Die vollständigen Wege im Falle B. Das System bewegt sich in der Richtung der y. Es gelten die Gleichungen (3), (11), (12), (13) und (14). Die Bezeichnungen bleiben dieselben wie im vorigen Paragraphen, nur sieht man von vornherein, daß die Größe a sich von selbst nach der Bedingung des örtlichen und zeitlichen Zusammentreffens reguliert, daß sie also hier einen anderen Wert haben kann als in § 4.

Strahl I.

Erster Weg. Derselbe beansprucht die Zeit τ_1. Die Vorderfläche des Spiegels legt in dieser Zeit den Weg $\tau_1 v$ zurück, also trifft ihn in O ein zur Achse der x paralleler Strahl, der zur Zeit Null von einem Punkte mit den Koordinaten $x=a$, $y=\tau_1 v$ ausging. Er schneidet den Spiegel in dem Punkt $x=0$, $y=\tau_1 v$. Seine Weglänge ist also $-a$. Daraus folgt

$$c\tau_1 = -a, \quad (49)$$

$$x_1 = 0, \quad (50)$$

$$y_1 = -a\frac{v}{c}. \quad (51)$$

Für $\lambda\nu_1$ würde die Gleichung (3) zur Anwendung kommen. Man sieht aber sofort, daß $\lambda\nu_1$ durch das Ergänzungsglied, welches in der Vorbemerkung zu Gleichung (44) begründet wurde, gerade aufgehoben wird. $\lambda\nu_1$ verschwindet also aus der Rechnung.

Zweiter Weg. Zeit τ_2. Zeit und Wellenweg sind schon in § 2 bestimmt. Die Koordinaten des Austrittspunktes aus der Rückwand des Spiegels sind

$$x_2 = \xi_e, \quad (52)$$

$$y_2 = \eta_e - a\frac{v}{c}+c\tau_2\frac{v}{c}. \quad (53)$$

Dritter Weg. Zeit τ_3. Der Strahl endigt in $x_3=D_1$, $y_3=y_2+\tau_3 v$; der von ihm durchlaufene Weg hat danach die Komponenten $D_1-\xi_e$ und $\tau_3 v$. Somit

$$c\tau_3 = (D_1-\xi_e)\left(1+\frac{v^2}{2c^2}\right), \quad (54)$$

$$x_3 = D_1, \quad (55)$$

$$y_3 = y_2 - a\frac{v}{c}+D_1\frac{v}{c}-\xi_e\frac{v}{c}+c\tau_2\frac{v}{c}, \quad (56)$$

$$\lambda\nu_3 = (D_1-\xi)\left(1+\frac{v^2}{2c^2}\right). \quad (57)$$

Vierter Weg. Zeit τ_4. Er beginnt in x_3, y_3 und geht nach x_4, y_4. Es ist $x_4=\xi_e$, $y_4=y_3+\tau_4 v$ und $\tau_4=\tau_3$; also

$$c\tau_4 = (D_1 - \xi_\epsilon)\left(1 + \frac{v^2}{2c^2}\right), \tag{58}$$

$$x_4 = \xi_\epsilon, \tag{59}$$

$$y_4 = \eta_\epsilon - a\frac{v}{c} + 2D_1\frac{v}{c} - 2\xi_\epsilon\frac{v}{c} + c\tau_2\frac{v}{c}, \tag{60}$$

$$\lambda\nu_4 = (D_1 - \xi_\epsilon)\left(1 + \frac{v^2}{2c^2}\right). \tag{61}$$

Strahl II.

Fünfter Weg. Zeit τ_5. In dieser Zeit hat jeder Punkt der Vorderwand des Spiegels den Weg $\tau_5 v$ gemacht. Der Strahl ist so auszuwählen, daß er den Spiegel am Ende dieser Zeit im Punkte P trifft. Dieser Punkt hatte zur Zeit Null die Koordinaten $x = b$, $y = b$, hat also jetzt die Koordinaten $x = b$, $y = b + \tau_5 v$. Wir lassen also den zweiten Strahl nunmehr in $x = 0$, $y = b + \tau_5 v$ anfangen. Er hat demgemäß bis zum Spiegel die Länge b, also ist

$$c\tau_5 = b, \tag{62}$$

$$x_5 = b, \tag{63}$$

$$y_5 = b\left(1 + \frac{v}{c}\right), \tag{64}$$

$$\lambda\nu_5 = b. \tag{65}$$

Sechster Weg. Der Spiegel B hat zu Ende der Zeit τ_6 den Weg $(\tau_5 + \tau_6)v$ zurückgelegt, hat also die y-Koordinate $D_2 + (\tau_5 + \tau_6)v$.

Die Weglänge ist

$$y_6 - y_5 = D_2 + (\tau_5 + \tau_6)v - b\left(1 + \frac{v}{c}\right).$$

Hieraus

$$c\tau_6 = (D_2 - b)\left(1 + \frac{v}{c} + \frac{v^2}{c^2}\right), \tag{66}$$

$$x_6 = b, \tag{67}$$

$$y_6 = D_2\left(1 + \frac{v}{c} + \frac{v^2}{c^2}\right), \tag{68}$$

$$\lambda\nu_6 = D_2\left(1 + 2\frac{v}{c} + 2\frac{v^2}{c^2}\right). \tag{69}$$

Siebenter Weg. Der Punkt P hat zu Ende von τ_7 die Koordinaten $x = b$, $y = b + (\tau_5 + \tau_6 + \tau_7)v$; der Strahl geht aus von x_6, y_6, hat also die Länge $D_2 + (\tau_5 + \tau_6)v - b - (\tau_5 + \tau_6 + \tau_7)v$. Daraus

$$c\tau_7 = (D_2 - b)\left(1 - \frac{v}{c} + \frac{v^2}{c^2}\right), \tag{70}$$

$$x_7 = b, \tag{71}$$

$$y_7 = D_2 \cdot 2\frac{v}{c} + b\left(1 - \frac{v}{c}\right), \tag{72}$$

$$\lambda\nu_7 = (D_2 - b)\left(1 - 2\frac{v}{c} + 2\frac{v^2}{c^2}\right). \tag{73}$$

Achter Weg. Zeit und Wellenzahl sind in § 2 schon bestimmt. Es ist offenbar

$$x_8 = \xi_\epsilon, \tag{74}$$

$$\left.\begin{aligned} y_8 = y_7 + \eta_\epsilon + \tau_8 v = D_2 \cdot 2\frac{v}{c} + \\ + b\left(1 - \frac{v}{c}\right) + \eta_\epsilon + c\tau_8\frac{v}{c}. \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

Der Vergleich beider Strahlen. Über die Bedingungen des Zusammentreffens ist dasselbe zu sagen wie in § 4. Die Bedingung $x_4 = x_8$ ist durch die Konstruktion der Fig. 2 identisch erfüllt; die Bedingung $y_4 = y_8$ braucht nicht ausgerechnet zu werden, wie sich aus der Gleichung für die Differenz der Wellenwege ergibt. Diese Differenz, die wir hier mit Δ_v bezeichnen, hat den Wert

$$\left.\begin{aligned} \Delta_v = D_1\left(2 + \frac{v^2}{c^2}\right) + D_2\left(-2 - 4\frac{v^2}{c^2}\right) - 2\xi_\epsilon + \\ + b\left(-2\frac{v}{c}\right) + \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}. \end{aligned}\right\} \tag{76}$$

Es ist bemerkenswert, daß a in dieser Gleichung nicht vorkommt. An die Stelle der Gleichzeitigkeitsbedingung tritt also im Falle B einfach die Tatsache, daß die Strahlen stationär sind.

§ 6. Schlußergebnisse. Wir stellen nun die Werte der Δ für die vier Fälle $u = \omega$, $v = 0$; $u = -\omega$, $v = 0$; $u = 0$, $v = \omega$ und $u = 0$, $v = -\omega$ zusammen und bezeichnen sie der Reihe nach als Δ_1, Δ_2 usw.

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 &= D_1\left(2 - 2\frac{\omega}{c} + 4\frac{\omega^3}{c^2}\right) + D_2\left(-2 + 2\frac{\omega}{c} + \frac{\omega^2}{c^2}\right) + \xi_\epsilon\left(-2 + 2\frac{\omega}{c}\right) + b\left(-2\frac{\omega}{c}\right), \\ \Delta_2 &= D_1\left(2 + 2\frac{\omega}{c} + 4\frac{\omega^2}{c^2}\right) + D_2\left(-2 - 2\frac{\omega}{c} + \frac{\omega^2}{c^2}\right) + \xi_\epsilon\left(-2 - 2\frac{\omega}{c}\right) + b \cdot 2\frac{\omega}{c}, \\ \Delta_3 &= D_1\left(2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right) + D_2\left(-2 - 4\frac{\omega^2}{c^2}\right) - 2\xi_\epsilon + b\left(-2\frac{\omega}{c}\right) + \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}\frac{\omega}{c}, \\ \Delta_4 &= D_1\left(2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right) + D_2\left(-2 - 4\frac{\omega^2}{c^2}\right) - 2\xi_\epsilon + b \cdot 2\frac{\omega}{c} - \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}\frac{\omega}{c}. \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

Wie schon oben gesagt, ist die erste dieser Gleichungen die Bedingung, nach welcher D_2 adjustiert wird. Sie ergibt

$$D_2 = D_1\left(1 + \frac{5}{2}\frac{\omega^2}{c^2}\right) - \xi_\epsilon - b\frac{\omega}{c}. \tag{78}$$

Des weiteren folgt

$$\Delta_1 - \Delta_2 = (D_2 - D_1)\cdot 4\frac{\omega}{c} + \\ + \xi_e \cdot 4\frac{\omega}{c} + b\left(-4\frac{\omega}{c}\right), \quad (79)$$

$$\Delta_1 - \Delta_3 = D_1\left(-2\frac{\omega}{c} + 3\frac{\omega^2}{c^2}\right) + \\ + D_2\left(2\frac{\omega}{c} + 5\frac{\omega^2}{c^2}\right) + \\ + \xi_e \cdot 2\frac{\omega}{c} - \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}\frac{\omega}{c}, \quad (80)$$

$$\Delta_1 - \Delta_4 = D_1\left(-2\frac{\omega}{c} + 3\frac{\omega^2}{c^2}\right) + \\ + D_2\left(2\frac{\omega}{c} + 5\frac{\omega^2}{c^2}\right) + \\ + \xi_e \cdot 2\frac{\omega}{c} + \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}\frac{\omega}{c} + b\left(-4\frac{\omega}{c}\right). \quad (81)$$

Über Gleichung (79) ist im § 4 bereits das Erforderliche bemerkt. Gleichung (80) und (81) liefern mit Gleichung (78)

$$\Delta_1 - \Delta_3 = D_1 \cdot 8\frac{\omega^2}{c^2} - \delta\frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}\frac{\omega}{c}, \quad (82)$$

$$\Delta_1 - \Delta_4 = D_1 \cdot 8\frac{\omega^2}{c^2} - \delta\frac{7}{2}\sqrt{\frac{1}{7}}\frac{\omega}{c}. \quad (83)$$

Wenn man nun, wie dies vielfach geschehen ist, die Gleichungen, welche für einzelne Strahlen gelten, ohne weiteres auf das gesamte bei dem Versuch in Betracht kommende Strahlenbündel übertragen wollte, so liegt auf der Hand, welche Schlüsse hier zu ziehen wären: Die Dicke des durchsichtigen Spiegels spielt eine erhebliche Rolle. Unter Umständen könnte sie die rechte Seite von Gl. (82) und (83) annähernd zu Null machen, dann würde aber Gl. (48) in ihr Recht treten, und bei der Drehung des Apparates um 180° müßte eine Wirkung vom Betrage $-\delta 8\sqrt{\frac{1}{7}}\frac{\omega}{c}$ (vgl. Gl. 48) zu beobachten sein, die annähernd doppelt so groß wäre wie die Wirkung, welche sich ergibt, wenn man in Gl. (82) und (83) $\delta = 0$ setzt. Der Versuch in der Form von Michelson und Morley müßte also ein deutliches Resultat liefern, und die Lorentz-Kontraktion würde nicht ausreichen, um es zu erklären.

Derartige Schlüsse würden aber für den Versuch in seiner bisherigen Form durchaus illusorisch sein; ich habe sie hier nur durchgeführt, um die bisherige Theorie nach allen Richtungen zu beleuchten. In Wirklichkeit hat man bei dem Versuch nicht mit distinkten Einzelstrahlen zu tun, sondern mit einem Bündel von recht erheblicher Breite, d. h. Ausdehnung in der Richtung der y.

Was daraus zu folgern ist, das soll hier an dem Falle B dargelegt werden. Wir wollen dabei annehmen, es sei möglich, den Michelsonschen Apparat zunächst im ruhenden Äther einzustellen und ihm dann nachträglich eine Geschwindigkeit v zu erteilen.

Wir denken uns also den Apparat im Äther in Ruhe. Wäre das verwendete Strahlenbündel unendlich schmal, so könnte überhaupt keine Interferenzerscheinung im Punkte E zustande kommen; denn da der Glasspiegel stets eine endliche, wenn auch vielleicht kleine Dicke hat, so würde der an ihm reflektierte Teil des Bündels, wie man leicht sieht, die Rückwand des Glasspiegels an einer anderen Stelle verlassen als der durchgegangene. Hat das Bündel eine erhebliche Breite, so kann man in demselben irgendwie zwei Einzelstrahlen auswählen, die voneinander um die Größe b abstehen. Diese beiden Strahlen werden die Rückwand des Glasspiegels im gleichen Punkt verlassen und werden dort interferieren. Der Apparat wird so adjustiert, daß beide mit dem Gangunterschied Null aus der Rückwand austreten. Stellt also in Fig. 3 MN den Querschnitt des Bündels

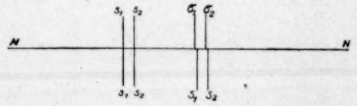


Fig. 3.

vor, so hat man sich den Hergang vorzustellen, wie er in der oberen Hälfte der Fig. 3 angedeutet ist: Ein erster Strahl s_1 ist mit einem zweiten σ_1 kombiniert, der von ihm um die Größe b absteht; ein unendlich benachbarter Strahl s_2 interferiert mit einem entsprechenden Strahl σ_2 usw. über den ganzen Querschnitt. Das Beobachtungsfernrohr wird so eingestellt, daß der mittlere Interferenzstreifen mitten im Gesichtsfeld liegt. Damit die Interferenzerscheinung durch diejenigen Strahlen, welche bei der obigen Einteilung des Querschnittes an den beiden Enden überschüssig bleiben, nicht merklich gestört werde, muß die Breite des Bündels gegen den Abstand b einigermaßen groß sein bezw. die überschießenden Strahlenanteile müssen symmetrisch wirken.

Nachdem nun der Apparat so eingestellt ist, denken wir uns denselben mit der Geschwindigkeit v in Bewegung gebracht. Dann wird allerdings der Strahl s_1, wenn er mit σ_1 zusammentrifft, nicht mehr den Gangunterschied Null gegen diesen haben, aber es wird jederzeit einen anderen Strahl geben, der an der Rückwand

des Spiegels gegen s_1 den Gangunterschied Null hat. Nur wird dieser Strahl im ursprünglichen Bündel vom ersten Strahl nicht den Abstand b, sondern einen abweichenden Abstand $b + \Delta b$ haben. Er wird also, wenn alle übrigen Verhältnisse ungeändert bleiben, im allgemeinen die Rückwand des Spiegels nicht im gleichen Punkt verlassen wie der erste Strahl. Dem kann man aber abhelfen, indem man den Anfangspunkt (unser $x = a$) des ersten Strahls um irgendeine passende Strecke Δa verlegt und dadurch den ersten Strahl nach Bedürfnis verlängert oder verkürzt. Dadurch ändert sich die Zeit τ_1, in welcher der erste Strahl die Vorderwand des Spiegels erreicht, und infolgedessen ändert sich auch die Strecke, um welche der Punkt E während dieser Zeit aufwärts rückt. Diese Änderung läßt sich offenbar durch passende Wahl von Δa so bestimmen, daß die beiden Strahlen wieder zusammentreffen. Nun hat Gl. (76), wie schon oben hervorgehoben, die Eigentümlichkeit, daß die Größe a von vornherein in ihr nicht auftritt. Diese Gleichung bleibt also erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß $b + \Delta b$ in ihr an die Stelle von b tritt. Man hat also in ihr eine disponible Größe $-2\,\Delta b \frac{\omega}{c}$, die man so bestimmen kann, daß die beiden hier in Betracht kommenden Strahlen die Rückwand des Spiegels im gleichen Punkt mit dem Gangunterschied Null verlassen, d. h. der in Fig. 3 dargestellte Hergang ändert sich nur in der Weise, daß die untere Hälfte der Figur zur Geltung kommt: Der Strahl s_1 kombiniert sich nunmehr mit dem Strahl S_1, der von s_1 um einen sehr kleinen Betrag absteht. Man kann sich danach den Querschnitt MN in Interferenzfelder abgeteilt denken, wie es in Fig. 4 schematisch angedeutet ist. Für den Zu-

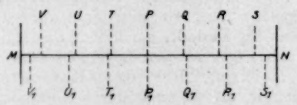


Fig. 4.

stand der Ruhe gilt die obere Hälfte, die Abstände PT, PQ usw. seien $= 2b$; dann interferieren beispielsweise in dem Felde PQ lauter Strahlen mit dem Gangunterschied Null, ebenso in QR, in PT usw. Der Punkt P liegt nahe der Mitte des Bündels und muß so gewählt sein, daß die an den Enden überschießenden Strecken SN und VM symmetrisch wirken. In der Bewegung gilt die untere Hälfte der Figur, nur daß die Abstände P_1Q_1 usw. jetzt $2(b + \Delta b)$ sind. Die Symmetrie der Figur bleibt erhalten, soweit die Feldeinteilung reicht. Sie bleibt auch für die nunmehr überschießenden Stücke V_1M und S_1N sehr nahe erhalten, ja, der untere Punkt P_1 braucht nicht notwendig mit dem oberen P zusammenzufallen; man kann ihn vielmehr willkürlich so legen, daß auch im Falle der Bewegung die überschießenden Enden symmetrisch wirken. Das Beobachtungsfernrohr ist also sozusagen in die Lage gesetzt, sich die Interferenzerscheinung auszuwählen. Also bei hinreichender Breite des Bündels wird der Zustand der Bewegung von dem der Ruhe nicht zu unterscheiden sein; der Michelsonsche Versuch kann bei hinreichender Breite des angewandten Strahlenbündels für die Translation senkrecht zur Strahlrichtung überhaupt kein Ergebnis liefern.

Über die Breite des verwendeten Strahlenbündels findet sich in den oben zitierten Abhandlungen keine Aussage. Nach der kurzen Beschreibung scheint es, als sei einfach das Licht einer Lampe durch eine Linse annähernd parallel gemacht und so auf den Spiegel geworfen worden.

Die vorstehenden Erwägungen geben übrigens das Mittel an, den Versuch konklusiv zu gestalten: Man schneide, nachdem auf das ganze Lichtbündel eingestellt ist, aus diesem Bündel durch zwei Spalte zwei feine Lichtlinien heraus, deren Abstand (statt des bisher willkürlich angenommenen Brechungskoeffizienten 1,5 führen wir den allgemeinen Buchstaben n ein) $2\delta\sqrt{\frac{1}{4n^2-2}}$ zu nehmen wäre. Damit würde man sich der Anwendung distinkter Einzelstrahlen soweit wie möglich nähern und die Gl. (82) und (83) würden praktische Anwendung finden können. Es dürfte sich empfehlen, dabei mit Glasspiegeln von verschiedener Dicke zu arbeiten.

Diskussion.

Laue: Ich kann natürlich nicht auf alle Punkte eingehen, zu denen die Ausführungen des verehrten Herrn Vortragenden Veranlassung geben würden. Ich will nur auf drei Punkte hinweisen. Der erste Einwand des Vorredners war der, daß die Geschwindigkeit der Erde gegen den Äther eine gänzlich unbekannte Komponente hat. Das ist zuzugeben, aber Michelson und seine Nachfolger haben das sehr wohl berücksichtigt; der Versuch ist nicht an einem Tage gemacht worden, sondern er ist öfter wiederholt worden, zu verschiedenen Zeiten des Jahres, in der meines Erachtens zutreffenden Erwägung, daß sich die Geschwindigkeit der Erde gegen den Äther in einem halben Jahre

um eine Komponente von 60 km per Sekunde ändert.

Zweitens: Mein Haupteinwand bezieht sich auf die Art, wie der Herr Vorredner die Phasendifferenzen berechnet hat. Aus den Abständen zwischen den Spiegeln und der Platte sowie der Plattendicke berechnet er die Phasendifferenzen, indem er jede dieser Strecken durch die auf ihr herrschende Wellenlänge dividiert und sie dann addiert. Auf den Phasenunterschied kommt es bei allen Interferenzeffekten an und das Maß der Phasendifferenz ist zunächst die Zeitdifferenz, mit der entsprechende Phasen ankommen, dividiert durch die am Schluß herrschende Periode. Es ist aber nicht sicher, ob diese mit der von Herrn Budde berechneten Größe außer im Fall der Ruhe identisch ist. Wenn diese Strecken bei bewegten Körpern berechnet werden, so ist das wohl nicht mehr richtig. Die Regel, daß man die Strecken durch die Wellenlänge zu dividieren und dann zu summieren hat, scheint mir bei bewegten Körpern zu versagen.

Drittens handelt es sich noch um etwas anderes. Herr Budde sprach von der Dicke der Platte, an der sich auch die Strahlen trennen und wieder vereinigen. Aber er sprach, soviel ich gesehen habe, nur von einer Platte. Bei den Versuchen hatten Michelson und seine Nachfolger immer noch eine zweite Platte. Die erste, die die Strahlen trennt, war versilbert. Der erste Strahl durchläuft dabei die Platte zweimal, der andere keinmal, und sie haben das durch eine Kompensationsplatte kompensiert, die in der Dicke mit der ersten übereinstimmt. Das müßte doch auch mit in Berechnung gezogen werden.

Anmerkung. (Der Redner hat seine Bemerkung auch schriftlich niedergelegt, und hierbei zu dem zweiten Punkt noch folgenden Zusatz gemacht):

Ich stand nach dem Vortrag unter dem Eindruck, daß die Strecken l_n die Abstände der Spiegel von der Platte sind. Unter dieser Annahme wird l_n mit der von c verschiedenen Relativgeschwindigkeit c_n zurückgelegt. Also ist die Durchlaufungszeit

$$t = \sum \frac{l_n}{c_n} \quad \text{und} \quad \frac{t}{\tau} = \sum \frac{l_n}{c_n \tau},$$

wo τ die Periode ist, welche zum Schluß herrscht. Dies wäre nur dann gleich $\sum \frac{l_n}{\lambda_n}$, wenn $\lambda_n = c_n \tau$ wäre. Die behauptete Proportionalität von λ_n und c_n trifft aber nicht zu.

Später wurde ich von befreundeter Seite gefragt, ob unter den l_n nicht die Wege zu verstehen sind, welche das Licht zwischen den Reflexionen an der Platte und den Spiegeln zurücklegt. Wäre diese Deutung richtig, so wäre

$$t = \frac{1}{c} \sum l_n$$

und diese Gleichung läßt sich wiederum nicht auf

$$\frac{\lambda}{\tau} = \sum \frac{l_n}{\lambda_n}$$

zurückführen.

Budde: Nur der Drang nach Kürze ist schuld daran, daß ich das Michelsonsche Kompensationsglas nicht erwähnt habe. (Vergl. Text der Abhandlung.)

Was die Translation der Erde im Äther betrifft, so weiß ich unbestimmt, daß Michelson Versuche zu verschiedenen Zeiten vorgenommen hat. Es ist aber zu bedenken, daß man immer nur mit der Projektion der Erdbewegung auf die jeweilige Horizontalebene arbeitet. Die astronomische Stellung der Erde gegen ein in der Ekliptik festliegendes Koordinatensystem hätte also wohl berücksichtigt werden müssen.

Herr Laue bestreitet nun hauptsächlich, daß man bei bewegten Instrumenten die Quotienten aus Weglänge und Wellenlänge verwenden dürfe. Wenn aber zwei Strahlen von einer Stelle gleicher Phase ausgehen und an einer zweiten Stelle gleichzeitig anlangen, so ist der Gangunterschied an dieser zweiten Stelle immer bestimmt durch die Differenz zwischen den Quotienten der genannten Art, und ich sehe nicht ein, wie man sie anders finden soll als durch die Aufrechnung der sämtlichen auf beiden Wegen liegenden Wellen. Wenn z. B. von einem Punkt zwei Strahlen ausgehen, und wenn sie an einer Stelle zusammentreffen, an der der eine 166, der andere $166\frac{1}{2}$ Wellenlängen zurückgelegt hat, so entspricht ihre Phasendifferenz $\frac{1}{2}$ Periode, sie mögen durch bewegte oder unbewegte Medien gegangen sein.

Bemerkung bei der Korrektur: Es scheint mir, als ob auch der schriftliche Nachtrag des Herrn Laue seinen Grund in einer Undeutlichkeit hätte, welche durch die notgedrungene Kürze der mündlichen Darstellung herbeigeführt wurde. Wie der Text der Abhandlung zeigt, habe ich im Glase mit den relativen Größen, im ruhenden Äther dagegen mit der konstanten Lichtgeschwindigkeit c gerechnet. Und soweit ich die schriftliche Bemerkung des Herrn Laue verstehe, scheint sie mir hierdurch erledigt zu sein. Im ruhenden Äther ist der Quotient $\frac{\text{Lichtweg}}{\text{Wellenlänge}}$ jederzeit $= \frac{\text{Lichtzeit}}{\text{Schwingungszeit}}$.

Abraham: Es ist jedenfalls sehr dankenswert, daß der Vortragende den Michelsonschen Versuch wieder zur Diskussion gestellt hat; denn er bildet die einzige experimentelle Grundlage zur Relativtheorie. Früher galt er nicht für ganz sicher. Es wurde schon auf dem Naturforschertage in Düsseldorf im Jahre 1898 beschlossen, ihn in Deutschland zu wiederholen, aber meines Wissens ist das nicht geschehen.

Budde: Mein Vorschlag geht dahin, den Versuch in der Form zu wiederholen, daß auf den Weg des einfallenden Lichtbündels zwei feine Spalte gebracht werden, deren Abstand voneinander b ist; dann müssen die für meine Einzelstrahlen errechneten Ergebnisse mit großer Annäherung anwendbar werden.

Abraham: Was übrigens die Reflexion des Lichtes anlängt, so habe ich deren Theorie vor 7 Jahren in den Annalen der Physik entwickelt.

F. Streintz (Graz), Der Widerstand zwischen Metall und Kristall. (Vergl. hierzu den Aufsatz: Über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen von F. Streintz und A. Wellik, diese Zeitschrift **12**, 845, 1911.)

W. König (Gießen), Neuere Untersuchungen zur Theorie der Kundtschen Staubfiguren.

Die von mir vor 20 Jahren aufgestellte Theorie der Kundtschen Staubfiguren und des Rayleighschen Scheibchens[1]) ist mehrfach Gegenstand experimenteller Prüfung gewesen. Sie hat sich dabei durchaus bestätigt. Nur bei den Untersuchungen Cooks[2]) haben sich Erscheinungen gezeigt, die darauf hindeuteten, daß außer den hydrodynamischen Kräften einer idealen Flüssigkeit noch andere Kräfte, die mit der inneren Reibung zusammenhängen könnten, wirksam wären. Während sich nämlich in einer schwingenden Flüssigkeits- oder Luftmasse nach der rein hydrodynamischen Theorie zwei ruhende Kugeln anziehen oder abstoßen, je nachdem die Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte senkrecht oder parallel zur Schwingungsrichtung der Luft steht, fand Cook, daß diese Kräfte ihr Vorzeichen wechselten, wenn die Oberflächen der Kügelchen einander sehr nahe kamen. Es war wünschenswert, diese hydrodynamischen Kräfte einmal quantitativ zu messen. Dies war kaum möglich, solange man die Luftschwingungen nur in der Kundtschen Röhre oder in Orgelpfeifen erzeugen konnte, da in diesen Fällen außer der schwingenden auch immer eine strömende Bewegung der Luft eintritt, welche die Erscheinungen vollständig verändern kann. Die Schwierigkeit ist vor einigen Jahren durch eine glückliche Idee Lebedews behoben worden, die Zernov[1]) zu einer Prüfung der Theorie der Rayleighschen Scheibe benutzt hat. Zernov hing die Rayleighsche Scheibe in ein Kästchen, das an der Zinke einer Stimmgabel befestigt war. Die Dimensionen des Kästchens waren klein gegen die Wellenlänge des Tones der Stimmgabel; daher schwang die Luftmasse als Ganzes. Mit dieser Versuchsanordnung hat Zernov die Richtigkeit der von mir aufgestellten Formel für die Rayleighsche Scheibe experimentell auf das genaueste bestätigen können. Mit einer gleichen Versuchsanordnung hat nun Herr Thomas in meinem Institute Messungen ausgeführt. Er hat dabei die Zernovschen Resultate an Rayleighschen Scheiben vollkommen bestätigt gefunden. Aber er hat die Methode in erster Linie benutzt, um die Kräfte zwischen zwei Kugeln zu messen. Die eine Kugel befand sich an dem passend angeordneten Arm einer Drehwage; die andere stand ihr in fester Lage in meßbarem Abstand gegenüber. Beide befanden sich in dem auf der Stimmgabelzinke schwingenden Kästchen entweder so, daß die Verbindungslinie der Kugelmittelpunkte senkrecht (äquatoriale Lage), oder so, daß sie parallel zur Schwingungsrichtung des Kästchens lag (axiale Lage). Die Messungen wurden für drei Kugelpaare von 5,6, 10,4 und 15,6 mm Durchmesser und für drei Amplituden (0,5, 0,75 und 1 mm) ausgeführt.

Die Versuche ergaben, daß die Kräfte den Quadraten der Amplituden proportional waren, wie es die Theorie verlangt. Die Ergebnisse in bezug auf die Abhängigkeit der Kräfte von dem Abstand der Kugelzentren sind durch die Zeichnungen Fig. 1—6 wiedergegeben. Die gestrichelte Kurve stellt die Beobachtungen dar, die ausgezogene die theoretischen Werte, die sich nach den von mir entwickelten Formeln aus Abstand und Radius der Kugeln, Luftdichte, Schwingungsamplitude und Schwingungszahl berechnen lassen. Bei der äquatorialen Lage stimmen die beobachteten Anziehungskräfte für kleine und mittlere Kugeln mit den berechneten — man kann fast sagen — verblüffend gut überein. Man muß nämlich bedenken, daß die Theorie unter der Voraus-

1) W. König, Wied. Ann. **42**, 540, 1891; **43**, 43, 1891.

2) S. H. Cook, Phil. Mag. (6) **3**, 471, 1902 und **6**, 424, 1903.

1) W. Zernov, Ann. d. Phys. **26**, 79, 1908.

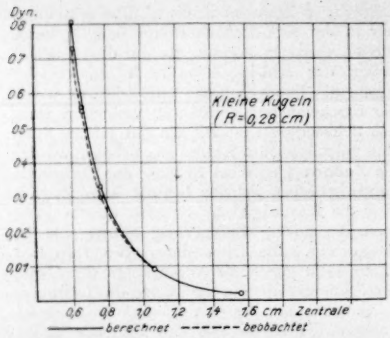


Fig. 1.

setzung abgeleitet ist, daß die Kugelradien klein gegen die Kugelabstände seien, während hier die Oberflächen der Kugeln bis auf 0,5 mm d. h. bis auf $^1/_7$—$^1/_{10}$ der Kugelradien genähert waren. Für die großen Kugeln übersteigen die beobachteten Werte die berechneten ein wenig, zeigen aber den gleichen Verlauf. Bei der axialen Lage sind die beobachteten Abstoßungskräfte kleiner als die berechneten, nähern sich ihnen aber asymptotisch mit wachsenden Abständen.

Wie weit diese Ergebnisse durch die Dimensionen des Kästchens (8 cm Durchmesser, 10 cm Höhe) beeinflußt sein mögen, darüber lassen sich noch keine Angaben machen, da die Versuche bisher nur mit einem Kästchen ausgeführt werden konnten. Auf alle Fälle aber machen es diese Versuche wahrscheinlich, daß sich die Kräfte zwischen zwei Kugeln ebenso wie das Drehungsmoment eines Ellipsoides mit großer Annäherung aus der Theorie der reinen Hydrodynamik richtig berechnen lassen. Und ferner ist hervorzuheben, daß auch bei größter Annäherung der beiden Kugeln eine Umkehrung

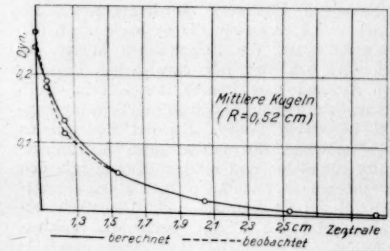


Fig. 2.

des Vorzeichens der Kräfte, wie sie Herr Cook gefunden hatte, von uns niemals beobachtet worden ist.

Von einer ganz anderen Seite her ist die Theorie der Kundtschen Staubfiguren durch Herrn Robinson einer experimentellen Prüfung unterzogen worden. Er hat zunächst mit Hilfe von Eisenpulver die hydrodynamischen Kräfte mit den ponderomotorischen eines Magnetfeldes verglichen[1]) und gezeigt, daß man die Wirkung der ersteren durch die magnetischen Kräfte, die den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgen, aber entgegengesetztes Vorzeichen haben, beeinflussen

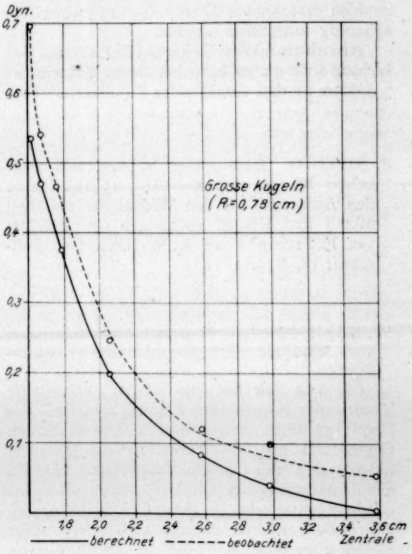


Fig. 3.

und geradezu kompensieren kann. Herr Robinson hat ferner aus meiner Theorie eine Formel für den Zusammenhang des Rippenabstandes mit der Schwingungsamplitude, bez. der Geschwindigkeit der Luftteilchen abgeleitet[2]). Darnach würden sich die Rippenabstände unter sonst gleichen Umständen an zwei Stellen von verschiedener Geschwindigkeit wie die dritten Wurzeln aus den Quadraten der Geschwindigkeiten verhalten:

$$a_1/a_2 = (w_1/w_2)^{2/3}.$$

1) J. Robinson, diese Zeitschr. **9**, 807, 1908.
2) J. Robinson, Phil. Mag. (6) **18**, 180, 1909 und **19**, 482, 1910.

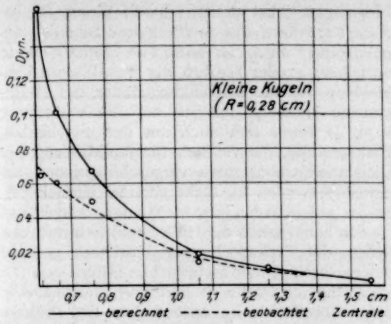


Fig. 4.

Diese Formel ist von Robinson an der Veränderlichkeit des Rippenabstandes in einer Kundtschen Röhre beim Übergang vom Bauch zum Knoten einer stehenden Welle geprüft und ziemlich gut bestätigt gefunden worden. Ferner haben sowohl Herr Robinson[1]) als auch die Herren Marsh und Nottage[2]) die Formel an den Rippen geprüft, die entstehen, wenn die Schallwelle eines elektrischen Funkens über eine bestäubte Glasplatte hinwegstreicht[3]). In einer freien Schallwelle nimmt die Energie mit dem Quadrat der Entfernung, die Geschwindigkeit

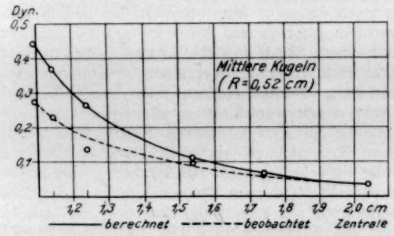


Fig. 5.

der Luftteilchen also mit der ersten Potenz der Entfernung von der Schallquelle ab. Daher müssen sich in den Entfernungen r_1 und r_2 die Rippenabstände a_2/a_1 wie $(r_1/r_2)^{2/3}$ verhalten. Dies hat sich bei den Untersuchungen der genannten Herren ganz gut bestätigt. Ich habe die Versuche zur Prüfung dieser Beziehung noch etwas weiter ausgedehnt. Ich habe den elektrischen Funken in der Mitte der Oberfläche einer durchbohrten Glasplatte springen lassen einerseits, wenn die Platte offen dalag, andererseits, wenn über ihr eine zweite Platte in geringem Abstand ($1^1/_2$ bis 2 mm) lag. In ersterem Falle gilt die obige Formel. Im zweiten Falle ist die Ausbreitung der Schallwelle gewissermaßen eine zweidimensionale; die Energie nimmt ab wie $1/r$, die Geschwindigkeit der Luftteilchen daher wie $1\sqrt{r}$, die Rippenabstände müssen sich daher verhalten wie $(r_1/r_2)^{1/3}$. Mißt man die Rippenabstände in Entfernungen, die sich wie 1:2 verhalten, so muß ihr Verhältnis im ersten Falle gleich 0,630, im zweiten Falle gleich 0,794 sein. Die einzelne Beobachtung ist wenig genau. Aber das Mittel vieler

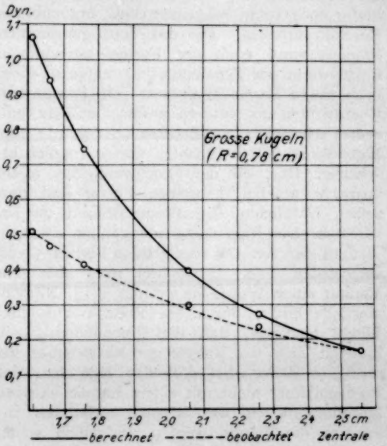


Fig. 6.

Beobachtungen gibt tatsächlich Werte, die mit der Theorie gut übereinstimmen. So wurde gefunden:

in freier Luft: 0,84—0,61—0,54—0,60—0,57—0,70—0,63—0,77—0,62—0,75—0,73—0,70—0,65—0,43—0,60—0,57— . . . im Mittel aus 16 Werten: **0,64**,

in der Luftplatte: 0,71—0,83—0,90—0,88—0,84—0,77—0,83—0,76—0,77— . . . im Mittel aus 9 Werten: **0,81**.

Andere Beobachtungsreihen, die von dem inzwischen leider verstorbenen stud. Kobligk ausgeführt wurden, ergaben:

in freier Luft im Mittel **0,60**, in der Luftplatte im Mittel **0,81**.

Voraussetzung bei diesen Berechnungen ist, daß die Schallwelle nur durch ihre Ausbreitung

1) J. Robinson, diese Zeitschr. **12**, 439, 1911.
2) S. Marsh and W. H. Nottage, Phys. Soc. 14. März, 1911.
3) Schellbach und Boehm, Wied. Ann. **7**, 1, 1879.

und nicht auch durch Absorption geschwächt werde. Versuche mit Funkenwellen, die in einem flachen ebenen Kanal weitergeleitet wurden, zeigten, daß hier die Rippenabstände bis auf Entfernungen, wie sie bei den obigen Versuchen benutzt waren (3 und 6, bez. 4 und 8 cm) als konstant anzusehen waren. Bei Verfolgung auf längere Strecken in einem solchen Kanal oder einer Röhre zeigten aber die Rippen abnehmenden Abstand, wie es schon von den Herren Marsh und Nottage beobachtet worden ist. Dies legte den Gedanken nahe, mit Hilfe der Robinsonschen Formel aus der Abnahme des Rippenabstands in einer Röhre den Absorptionskoeffizienten der Schallwellen zu berechnen. Diese Versuche haben aber vorläufig noch keine einfachen und brauchbaren Resultate ergeben. Die aus dem gemessenen Rippenabstand nach der Formel berechneten Relativwerte der Schallintensität nehmen nicht nach einem Exponentialgesetz mit konstantem Koeffizienten ab, sondern anfangs stärker und später schwächer. Außerdem aber wurde eine Eigentümlichkeit beobachtet, die es fraglich erscheinen läßt, ob die Geschwindigkeit allein ausreicht, um bei demselben Pulver und derselben Luftdichte den Rippenabstand zu bestimmen. Die Rippenabstände können nämlich, je nach der Art des erzeugenden Funkens, sehr verschieden sein. Beobachtet man aber den Verlauf einer Welle, die anfangs große Rippenabstände bildet, durch ein Rohr von solcher Länge hindurch, daß die Rippenbildung die hinteren Teile des Rohres gar nicht mehr erreicht, so findet man, daß das Erlöschen der Rippenbildung nicht mit einem immer engeren Zusammenrücken der Rippen verbunden ist; sondern die Rippen werden undeutlich schon bei Abständen, die viel größer sind, als die kleinen Abstände der feinen Rippen, die man mit anderen schwächeren Funken in großer Deutlichkeit erhalten kann. Daraus scheint mir der Schluß notwendig zu sein, daß für die Ausbildung der Rippen doch noch etwas anderes als die momentane oder die maximale Geschwindigkeit der Luftteilchen allein maßgebend ist. Darüber werden weitere Versuche vielleicht einmal Aufschluß geben.

J. Wallot (Stuttgart), Elektrische Drahtwellen.

Ich möchte berichten über Versuche, die ich angestellt habe über den Einfluß von Hüllen und Schirmen auf elektrische Drahtwellen. Ich wurde dazu veranlaßt durch gelegentliche frühere Messungen[1]), bei denen ich mit einem Dielektrikum arbeitete, das in Blech und Stanniol eingeschlossen war. Es hatte sich damals ein so auffallend großer Einfluß der metallischen Umkleidung auf die Schwingungsdauer des Drahtsystems ergeben, daß ich auf die Vermutung kam, es könne sich auch mit der metallischen Einkapselung, die vielfach für die Messung der Dielektrizitätskonstanten vorgeschlagen und angewendet worden ist, nicht ganz so einfach verhalten, wie man bis jetzt meist angenommen hat.

Ich habe daher die Hüllen und Schirme, aus denen die Einkapselungen bestehen, genauer untersucht[2]). Unter metallischen Hüllen verstehe ich solche die Drähte isoliert umgebende Leiter, deren Oberflächen im wesentlichen den Drähten parallel sind, unter Schirmen dagegen solche Leiter, deren Oberflächen im wesentlichen zu den Drähten senkrecht stehen.

Zunächst etwas über die Meßmethode. Sie sollte bei den metallischen Hüllen nicht nur die Schwingungsdauer τ und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen v liefern, sondern auch getrennt für sich die beiden maßgebenden Konstanten, Kapazität c und Selbstinduktion $\mathfrak{s}$ der Längeneinheit der umhüllten Drähte. Eine solche Methode habe ich[3]) vor einiger Zeit angegeben: Paralleldrähte, die auf der einen Seite frei endigen, auf der anderen metallisch überbrückt sind, werden durch einen induktiv gekoppelten veränderlichen Erreger in Schwingungen versetzt. Man umhüllt die Drähte nun nicht in ihrer ganzen Ausdehnung, sondern nur auf einem Stück von der Länge l. Der Erreger gibt dann Resonanz bei einer bestimmten Einstellung. Darauf entfernt man die Hülle und sucht durch Verschiebung der Brücke bei ungeändertem Erreger wieder Resonanz. Nennt man diese „äquivalente" Brückenverschiebung v_l oder v_k[4]), je nachdem das Drahtstück im Spannungsbauch oder im Spannungsknoten liegt, so kann man aus v_l auf die Kapazität und aus v_k auf die Selbstinduktion des umhüllten Stücks schließen.

Diese Methode hat nebenbei den Vorteil, daß das Rechteck ohne Schwierigkeit mit beliebigem Kopplungsgrad induktiv erregt werden kann; wäre es ganz eingehüllt, so wäre es ja gegen die Einwirkung des Erregers abgeschirmt.

Hat man c und $\mathfrak{s}$ einzeln, so bekommt man die Schwingungsdauer und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in einfacher Weise. Es

1) J. Wallot, Ann. d. Phys. **30**, 575, 1909.
2) Eine ausführliche Veröffentlichung wird demnächst in den Annalen der Physik erscheinen.
3) J. Wallot, l. c. S. 507.
4) Positiv, wenn die Drähte durch die Verschiebung länger werden.

ist nämlich bei den auf der einen Seite überbrückten Paralleldrähten von der Länge L, wenn wir c elektrostatisch, $\bar{s}$ elektromagnetisch messen:

$$3 \cdot 10^{10} \tau = 4L\sqrt{c\bar{s}}$$

$$v = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\sqrt{c\bar{s}}}.$$

Wie man sieht, habe ich dabei die „Vormaxwellsche" Theorie vorausgesetzt. Die ganze Meßmethode beruht darauf. Natürlich ist das eine nicht ganz zuverlässige Grundlage, es war aber zu erwarten, daß die Versuche selbst darüber Aufschluß geben würden, inwieweit die Voraussetzungen unzulänglich sind.

Zunächst habe ich Metallröhren untersucht, welche die Drähte einzeln voneinander isoliert umgaben. Es dürfte ziemlich schwierig sein, für diesen Fall eine ganz strenge Theorie aufzustellen. Man bekommt aber eine einfache Formel, wenn man voraussetzt, daß c wie in der Elektrostatik und $\bar{s}$ wie in der Theorie der stationären nur in einer unendlich dünnen Oberflächenschicht fließenden Ströme berechnet werden dürfen und wenn man weiter eine ganz bestimmte Anordnung der Röhren voraussetzt. Die Metallröhren müssen nämlich etwas exzentrisch nach außen zu den Drähten angeordnet werden, und zwar so, daß ihre Oberflächen mit Niveauflächen des ursprünglichen Feldes der Drähte zusammenfallen. Diese Anordnung, die ich die „bipolare" nenne, unterscheidet sich, wenn der Drahtabstand groß ist gegen den Röhrendurchmesser, nur sehr wenig von der genau zentrischen. Die Formeln, die man unter diesen Voraussetzungen für c und $\bar{s}$ bekommt, sind für die Berechnung sehr bequem und enthalten von transzendenten Funktionen nur den unvermeidlichen Logarithmus.

Versuch und Theorie ergeben, daß derartige Röhren die Kapazität vergrößern, die Selbstinduktion sehr nahe im reziproken Verhältnis verkleinern, und zwar sind beide Wirkungen um so kräftiger, je dicker die Wandungen der Röhren sind und je enger sie die Drähte umschließen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit muß nach den Grundlagen der einfachen Theorie die Lichtgeschwindigkeit sein, und sie ist es auch nach den Versuchen mit großer Näherung.

Besonders interessant sind Versuche mit Hüllen, die durch die Mittelebene der Drähte hindurchgehen. Man kann sie kurz als geerdete Hüllen bezeichnen; tatsächlich bleibt ihr Kapazitätseinfluß ungeändert, wenn man sie an die Erde anschließt. Ich benutzte zwei Formen: bipolar angeordnete Röhren, die untereinander leitend verbunden waren, und Blechhülsen (Kapseln) von rechteckigem Querschnitt, welche die beiden Drähte zugleich umschlossen.

Es ist nun sehr auffallend, daß meine Versuchsresultate, wie ich glaube, die Möglichkeit zulassen, daß sich die elektromagnetischen Wellen an derartig eingehüllten unendlich langen Leitungen mit einer Geschwindigkeit fortpflanzen, die unter Umständen nicht um einige Promille, sondern um viele Prozent kleiner ist als die des Lichtes.

Die betreffenden Versuchsresultate sind in den Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt. Die äquivalenten Brückenverschiebungen v_b und v_k sind Ordinaten, die Länge l des umhüllten Drahtstücks ist Abszisse; beide Größen sind in Zentimetern gemessen.

Für die Beziehung zwischen v und l gibt die einfache Theorie, die ich früher auf der

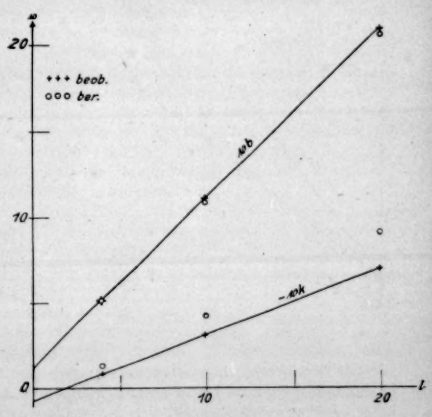


Fig. 1.

Grundlage der Kirchhoffschen Ansätze abgeleitet habe, das Resultat, daß die gleichwertige Brückenverschiebung der Länge l direkt proportional ist. D. h., wenn c und $\bar{s}$ Kapazität und Selbstinduktion mit Hülle, c_0 und $\bar{s}_0$ ohne Hülle bedeuten, so ist:

$$v_b = \left(\frac{c}{c_0} - 1\right) l$$

$$-v_k = \left(1 - \frac{\bar{s}}{\bar{s}_0}\right) l.$$

Es ist dabei die Annahme gemacht, daß an den beiden Enden des umhüllten Stücks Strom und Spannung stetig sind, daß die Konstanten c und $\bar{s}$ dagegen unstetig springen. Ferner ist vorausgesetzt, daß l klein ist im Vergleich zur Gesamtlänge der Drähte L. Letztere Voraussetzung war nur unvollkommen erfüllt; ich habe aber sämtliche Zahlen auf kleine l umgerechnet.

Dabei wurde noch die 3. Potenz von l/L berücksichtigt. Die 5. Potenz ist vernachlässigt.

Fig. 1 gibt die Resultate (+ + +), die ich mit den Röhren erhalten habe, die bipolar angeordnet miteinander leitend verbunden waren. Sowohl durch die Werte v_δ wie durch die Werte v_k läßt sich mit großer Genauigkeit eine gerade Linie legen. Die Abweichungen der beobachteten Werte von der Geraden konnten in der Zeichnung kaum angedeutet werden, die größte unter ihnen beträgt 0,08 cm bei einer Drahtlänge L von ungefähr 300 cm[1]). Nur gehen diese Geraden nicht durch den Nullpunkt, sondern für $l = 0$ bekommt man bei v_δ sowohl wie bei v_k einen positiven Wert.

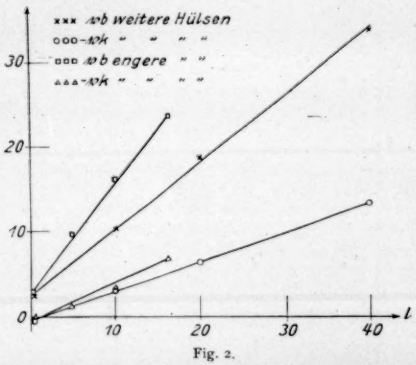


Fig. 2.

Die Versuche mit den Hülsen rechteckigen Querschnitts ergaben etwas ganz Ähnliches. Ich habe zwei verschiedene Hülsen untersucht von den Querschnitten $2{,}0 \times 12$ cm² und $1{,}1 \times 11$ cm² bei einem Drahtabstand von 10 cm. Die Resultate sind in Fig. 2 dargestellt. Auch hier habe ich gerade Linien durch die beobachteten Werte gelegt. Die Abweichungen sind aber größer als bei Fig. 1 und betragen z. B. bei v_δ der weiteren Hülsen ($\times\times\times$) bis zu 0,49 cm. Auch hier wieder verschwindet die äquivalente Brückenverschiebung für $l = 0$ nicht, sondern nimmt einen positiven Wert an.

Die Versuche zeigen also, daß die Verschiebung v nicht proportional der Länge l ist, wie es die einfache Theorie fordert, sondern daß die Abhängigkeit von l empirisch nahezu eine lineare ist. Man kann also schreiben:

$$v_\delta = e_\delta + \left(\frac{c}{c_0} - 1\right) l$$

1) Der mittlere Fehler der zur Zeichnung der beiden Figuren benutzten Verschiebungen v betrug, soweit er von der Resonanzeinstellung herrührte, $\pm 0{,}10$ cm.

$$-v_k = -e_k + \left(1 - \frac{\mathfrak{s}}{\mathfrak{s}_0}\right) l.$$

Ich glaube nun, daß man auch in diesen empirischen Gleichungen die Faktoren von l in der angeschriebenen Weise deuten darf. Die Abweichungen von der linearen Abhängigkeit sind so klein, daß man nach meiner Ansicht die konstanten Glieder e_δ und e_k, und gerade nur diese, als die Einflüsse der beiden Hüllenenden auffassen darf; in ihnen spricht sich die Unzulänglichkeit der Vormaxwellschen Ansätze aus. Ich nehme also an, daß man die für die Fortpflanzung von Wellen an der unendlich langen Leitung maßgebenden Konstanten c und $\mathfrak{s}$ wirklich, wie angeschrieben, aus den Faktoren von l berechnen kann. Gibt man diese Annahme als berechtigt zu, so folgt ohne weiteres aus den Neigungswinkeln der Geraden, daß die Geschwindigkeit

bei den leitend verbundenen Röhren um 9,3 Proz.
„ „ weiteren Hülsen . . . „ 8,0 „
„ „ engeren „ . . . „ 12,7 „

kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit.

Bei den leitend verbundenen Röhren kann man v_δ und v_k auch nach den oben erwähnten einfachen Formeln theoretisch berechnen. Die kleinen Kreise in Fig. 1 deuten diese Werte an; die empirischen Endeinflüsse sind dabei hinzugefügt. Der kapazitive Einfluß stimmt also mit der Theorie überein, und zwar so gut man das überhaupt erwarten kann

$$\left(\frac{c}{c_0} \text{ ist theor. } 1{,}972, \text{ beob. } 1{,}993\right),$$

wogegen die Abnahme der Selbstinduktion durch die Hülle kleiner ist, als es die Theorie voraussagt. Nach den Rechnungen von G. Mie[1]) besteht tatsächlich eine Asymmetrie zwischen Kapazität und Selbstinduktion, indem die Kapazität bei rein metallischer Rückleitung immer die elektrostatische ist, während die Selbstinduktion nur in idealen Grenzfällen gleich dem reziproken Wert der Kapazität, sonst meist größer ist.

Es wäre wohl von Interesse, einmal die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wellen an umhüllten Drähten nach einer direkteren Methode zu messen. Denn die von mir berechneten Unterschreitungen der Lichtgeschwindigkeit sind außerordentlich groß. Beim nicht umhüllten Einzeldraht muß man schon mit Sommerfeld[2]) äußerst geringen Drahtdurchmesser voraussetzen, um Geschwindigkeiten von annähernd derselben Größe zu bekommen.

Viel weniger der Theorie zugänglich als die Hüllen sind die Schirme. Ein von den Drähten isolierter Schirm, also ein Leiter, dessen Aus-

1) G. Mie, Ann. d. Phys. **2**, 224, 1900.
2) A. Sommerfeld, Wied. Ann. **67**, 266, 1899.

dehnung in der Drahtrichtung sehr gering ist — ich benutzte meist Bleche von 1 mm Dicke —, wirkt im Knoten sehr wenig, im Bauch dagegen verhältnismäßig stark auf die Schwingungsdauer. Man kann seinen Einfluß also etwa als einen Kapazitätseinfluß bezeichnen, jedoch ist es nicht möglich, ihn auf die Längeneinheit zu beziehen. Man kann also nur v_δ bestimmen, aber daraus kein ε berechnen. Je kleiner die Schirmlöcher sind, um so größer ist der Einfluß; die Größe der Fläche wirkt dagegen nur wenig ein. Ich habe eine Versuchsreihe angestellt, bei der die Löcher gleich groß waren, die Fläche des Schirms dagegen verändert wurde von annähernd 2000 cm² bis auf $^1/_2$ cm². Dabei sank der Einfluß nur auf 32 Proz. des Anfangswerts.

Während also der Einfluß der Schirme auf die Schwingungsdauer unerwartet groß ist, ist ihr Einfluß auf das Leuchten der Heliumröhre unerwartet klein. Ich konnte ihn mit meiner allerdings ziemlich unempfindlichen Methode überhaupt nicht mit Sicherheit feststellen.

Zum Schluß möchte ich noch kurz auf die Folgerungen eingehen, die sich für die Messung der Dielektrizitätskonstanten ergeben. Man hat die metallischen Einkapselungen ja vor allem deshalb vorgeschlagen, weil man dadurch mit weniger Dielektrikum auszukommen hoffte. Nach meinen Versuchen ist es aber zweifelhaft, ob die Metallhüllen nicht selbst die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen beeinflussen; denn die Hüllen müssen eng sein, wenn man wirklich an Dielektrikum sparen will. Mir scheint daher dieses Verfahren nicht einwandfrei.

Es ist außerdem zu bedenken, daß man es meist nicht mit einfachen Hüllen, sondern mit Kombinationen von Schirmen und Hüllen — jeder Metallkasten ist eine derartige Kombination — zu tun hat. Dadurch werden die Verhältnisse noch bei weitem komplizierter. Mindestens muß man sämtliche Schirme mit großer Sorgfalt in Spannungsknoten legen.

Will man die Dielektrizitätskonstante einer kostbaren Flüssigkeit messen, so kann man die zweite Drudesche Methode anwenden, die ausdrücklich für diesen Zweck ausgearbeitet worden ist. Ich glaube aber, daß man auch ohne Kondensator arbeiten kann, indem man jeden Draht mit einer ziemlich dünnen dielektrischen Hülle versieht, ähnlich wie das Weiß[1]) gemacht hat bei der Prüfung der Harmsschen[2]) Theorie des Einzeldrahts mit dielektrischer Hülle. So gut wie für metallische Hüllen kann man nämlich auch für dielektrische Hüllen eine einfache Formel ableiten, die mit den Weißschen Versuchen in guter Übereinstimmung steht und die ich auch durch eigene Versuche geprüft habe. Es wird sich wohl in dieser Weise ohne besondere Schwierigkeiten eine einfache Methode zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstante von solchen Flüssigkeiten ausarbeiten lassen, von denen nur geringe Mengen zur Verfügung stehen.

1) H. Weiß, Ann. d. Phys. **28**, 651, 1909.
2) F. Harms, Ann. d. Phys. **23**, 44, 1907.

C. Ramsauer (Heidelberg), Über die Wirkungen sehr kurzwelligen, ultravioletten Lichtes auf Gase.

Das Referat soll einen Teil der Resultate zusammenfassen, welche Herr Lenard und der Vortragende durch eine Reihe gemeinsamer Arbeiten[1]) im radiologischen Institut zu Heidelberg erhalten haben. Diese Untersuchungen gründen sich in erster Linie auf zwei Arbeiten[2]) Herrn Lenards aus dem Jahre 1900; sie erweitern und vertiefen die damals erhaltenen Ergebnisse, bringen aber gleichzeitig ihre volle Bestätigung, was um so mehr hervorgehoben werden muß, als spätere Autoren Widersprüche zu finden glaubten und andererseits manches als neu hingestellt haben, das hier schon mit Sicherheit festgestellt war.

Wir verdanken unsere neuen Fortschritte einmal der Einführung einer an Ultraviolett sehr reichen neuen Lichtquelle, welche auch die Anwendung intensiven Schumannvioletts ermöglichte, und zweitens der Erkenntnis, daß nur durch alleräußerste Reinheit der Gase einwandfreie Ergebnisse erhalten werden können. Bei diesen Versuchen spielen bereits Verunreinigungen eine Rolle, die selbst spektralanalytisch nicht mehr in Betracht kommen würden; beispielsweise genügen bereits die Dampfspuren, welche sich spontan von den Wänden einer 20 cm langen, in gewöhnlichem Sinne reinen Glasröhre ablösen, um die Resultate um Hunderte von Prozenten zu fälschen, während kurze Kautschukverbindungen zu völlig unbrauchbaren Ergebnissen führen. Wir mußten daher die Anordnung so treffen, daß die Gase nach ihrer Reinigung nur mit solchen Flächen in Berührung kamen, die nach Belieben von allen Dampfspuren durch starkes Glühen befreit werden konnten. Letzteres gilt vor allem auch von dem gegen das Eindringen von Staub unentbehrlichen Filter, für welches wir statt der bisher benutzten Watte oder Glaswolle geglühtes Asbest in schwer schmelzbarem Glase einführten. Als Reinigungsmethode für die Gase zur Beseitigung von

1) Sitzungsber. der Heidelberger Akad. d. Wiss. vom 2. VIII. 1910, 5. XI. 1910, 20. XII. 1910, 9. VI. 1911, 4. VIII. 1911.
2) Ann. d. Phys. **1**, 1900; **3**, 1900.

Dämpfen benutzten wir in erster Linie Kälte, indem wir die Gase entweder durch feste CO_2 kühlten oder aus flüssiger Luft abdampften.

Erst nach Ausbildung dieser experimentellen Hilfsmittel war es uns möglich, volle Klarheit über den Einfluß ultravioletten Lichtes auf Gase zu gewinnen. Wir gelangten so dazu, die drei bereits 1900 unterschiedenen Wirkungen des Lichtes auf Gase scharf zu trennen und ihr ständiges kompliziertes Ineinandergreifen eingehend zu untersuchen, dessen Kenntnis zur richtigen Deutung aller Lichtwirkungen auf Gase unerläßlich ist.

1. Rein chemische Wirkung, z. B. Verwandlung von O_2 in O_3. Sie wird bereits durch schwach absorbiertes Licht hervorgerufen, welches bei unseren Versuchen schon eine Strecke von 4 cm Luft durchsetzt hatte, und erfolgt, ohne daß hierbei das Gas gleichzeitig dampfkondensierende Nebelkerne zu bilden brauchte, und ohne daß gleichzeitig die Bildung von Elektrizitätsträgern, d. h. ein Leitendwerden des Gases eintritt. Die chemische Wirkung ist also, obgleich diese Annahme sehr nahe läge, nicht an das Freiwerden von Elektronen gebunden.

2. Bildung von Nebelkernen. Auch dies ist eine rein chemische Wirkung. Ihre Besonderheit beruht darauf, daß die Endprodukte feste oder flüssige Partikelchen sind, welche starke Dampfkondensation hervorzurufen vermögen. Sie bilden sich z. B. als H_2O_2-Tröpfchen aus Wasserdampf oder als feste Teilchen aus CS_2 und treten in Luft besonders dann auf, wenn das gebildete O_3 auf Dämpfe, z. B. NH_3, einwirkt. Diese Wirkung ist ebenfalls unabhängig von dem Freiwerden von Elektronen.

3. Bildung von Elektrizitätsträgern. Dieselbe ist so zu denken, daß ein Quant als Kathodenstrahl aus dem Gasmolekül austritt; der Rest bleibt als positiver Träger zurück, während ein bisher neutrales Molekül durch Absorption des fortgeschleuderten Quants zum negativen Träger wird. Diese Wirkung ist bei Gasen an selektive Absorption des Lichtes gebunden. Sie wird z. B. bei Luft lediglich durch das enorm absorbierbare Schumannviolett hergerufen. Dieses Resultat ist für das Verständnis der lichtelektrischen Wirkung überhaupt von Wichtigkeit; es führt zu der Vorstellung, daß die Energie des ausgeschleuderten Quants nicht, wie Herr Lenard ursprünglich annahm, dem Atom entstammt, sondern dem absorbierten Lichte, eine Vorstellung, zu welcher bereits Herr Einstein durch die Lichtquantenhypothese gelangt war. An solche Elektrizitätsträger können sich jetzt noch einzelne neutrale Moleküle anlagern. Niemals aber kommt es durch die lichtelektrische Wirkung allein zur Erzeugung von Nebelkernen, welche durch den Aitken-Helmholtzschen Dampfstrahl sichtbar gemacht werden können. Beide Wirkungen des Lichtes sind eben auf das schärfste zu trennen. Sind gleichzeitig Nebelkerne, z. B. H_2O_2-Tröpfchen, vorhanden, so komplizieren sich die Verhältnisse sofort, indem sich die Träger an die Kerne anlagern. —

Diese strengen Unterscheidungen ermöglichen jetzt das Verständnis der Vorgänge, welche in der Luft durch ultraviolettes Licht hervorgerufen werden. Wir haben hierbei zu unterscheiden wenig absorbierbares Ultraviolett $> 180\ \mu\mu$ „Intraquarzviolett" und das stark absorbierbare „Schumannviolett" bis $120\ \mu\mu$. Außerdem ist der Begriff „Luft" scharf zu fassen, nämlich entweder als Inbegriff aller normalerweise vorhandenen Bestandteile inkl. Wasserdampf, NH_3 und der Spuren anorganischer Dämpfe, oder lediglich als Gemenge der Hauptgase.

Die Luft in weiterem Sinne unterliegt allen drei oben genannten Wirkungen. Intraquarzviolett und Schumannviolett unterscheiden sich lediglich insofern, als nur letzteres starke Trägerbildung in den Hauptgasen hervorruft, während die Wirkung bei ersterem weit schwächer ist, und sich auf CO_2, NH_3 und sonstige Nebenbestandteile beschränkt.

Bei Luft, wie sie durch Abdampfen aus dem flüssigen Zustande erhalten wird, tritt keine Nebelkernbildung ein, gleichgültig ob Intraquarzviolett oder Schumannviolett verwandt wird, da alle Nebenbestandteile entfernt sind, deren chemische Umsetzung zu festen oder flüssigen Endprodukten führen würde. Einfache chemische Wirkung ist dagegen — als O_3-Erzeugung — in beiden Fällen vorhanden. Die Bildung von Elektrizitätsträgern beschränkt sich hier auf das enorm absorbierbare Schumannviolett und fehlt völlig bei dem Intraquarzviolett, obgleich dieses genügende Absorption zur Ozonbildung besitzt. —

Hiermit ist zugleich auch die Grundlage geliefert für das Verständnis der meteorologischen Vorgänge, welche durch das Ultraviolett der Sonne in der Erdatmosphäre hervorgerufen werden, sowie auch für die einwandfreie Untersuchung der Wirkung ultravioletten Lichtes auf beliebige Gase. —

V. F. Hess (Wien), Über die Absorption der γ-Strahlen in der Atmosphäre.

Nach den Untersuchungen von Mc. Lennan, Wright, Gockel, Wulf u. a. erscheint es wohl sicherstehend, daß die am Erdboden überall beobachtete durchdringende Strahlung

größtenteils von den radioaktiven Substanzen in der Erde und an der Erdoberfläche herrührt. Nach den Berechnungen von A. S. Eve beträgt ihr Anteil an der Gesamtstrahlung mehr als 95 Proz., der Rest stammt von den in der Atmosphäre verteilten radioaktiven Stoffen. Mit zunehmender Erhebung über der Erdoberfläche muß daher die zu beobachtende durchdringende Strahlung von seiten der Erde abnehmen. Eve berechnet, daß in einer Höhe von 10 Metern über der Erde 83 Proz., in 100 m Höhe 36 Proz., in 1000 m Höhe nur mehr 0,1 Proz. der Strahlung vom Erdboden wirksam sind.

Beobachtungen der durchdringenden Strahlung von Th. Wulf am Eiffelturm und einige Versuche von Bergwitz und von Gockel im Freiballon haben aber keineswegs eine so rasche Abnahme der durchdringenden Strahlung mit der Höhe erkennen lassen.

Es kann dies zweierlei Ursachen haben: erstens kann außer den radioaktiven Substanzen der Erde ein anderer uns noch unbekannter Ionisator in der Atmosphäre wirksam sein und zweitens kann die Absorption der γ-Strahlen in Luft vielleicht viel langsamer erfolgen, als Eve bei seinen Berechnungen voraussetzte.

Es schien mir von Wichtigkeit, zunächst diesen zweiten Punkt experimentell zu prüfen. Denn direkte Messungen der Absorption der γ-Strahlen in Luft oder überhaupt in Gasen sind bis jetzt noch nicht gemacht worden. Der Absorptionskoeffizient λ der γ-Strahlen in Luft war bloß durch Extrapolation aus dem Dichtegesetz $\frac{\lambda}{D} = \text{const}$ gewonnen worden. Aus den Mc. Clellandschen Zahlen berechnet sich der Wert $\lambda = 0{,}000044$.

Die direkte Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlen in Luft wurde von mir in folgender Weise ausgeführt:

Auf einem Rasenplatze, etwa 100 m vom Wiener Radiuminstitut entfernt, wurde ein Wulfsches Elektrometer mit luftdicht aufgeschraubter Ionisierungskammer von 11,1 Liter Inhalt und axial angebrachtem Zerstreuungsstift aufgestellt. Die Kapazität betrug 7 cm, die Empfindlichkeit des Elektrometers 1,95 Volt pro Teilstrich der Okularskala. Vom Standplatze des Elektrometers aus erstreckte sich eine ebene Wiese 90 m weit, so daß die Strahlungsquelle, das Radiumpräparat in jeder gewünschten Distanz bis zu 90 m vom Apparat aufgestellt werden konnte.

Das Gelingen des Versuchs wird durch zweierlei Umstände erschwert: der beobachtete Effekt nimmt proportional mit dem Quadrate der Entfernung des Präparats vom Ionisationsraume ab, daher müssen Sättigungsströme von sehr verschiedener Größe miteinander verglichen werden, und zweitens hat jede geringe Schwankung der natürlichen Ionisation im Apparat eine Unsicherheit der Messung bei kleinen Effekten zur Folge.

Die Messung ist daher nur möglich, wenn größere Quantitäten Radium zur Verfügung stehen. Geht man mit dem Präparat bis zu 90 m Entfernung vom Versuchsgefäß und nimmt den bequem noch meßbaren Minimaleffekt bei der besprochenen Versuchsanordnung zu etwa 20 Volt pro Stunde an, so berechnet sich die erforderliche Minimalmenge zu etwa 700 Milligramm Radium (Element)[1]. Viel geringere Distanzen als 90 m zu nehmen, empfiehlt sich nicht, weil ja erst durch eine 50 m dicke Luftschicht eine Schwächung der Strahlung um 20 Proz. durch Absorption erreicht wird.

Es wurden 5 Versuchsreihen ausgeführt. Bei Nr. 1 standen 1020 mg, bei Nr. 2 und 3 je 920 mg, bei Nr. 4 und 5 je 1420 mg Radiumchlorid zur Verfügung. Die Präparate waren in Glasröhrchen eingeschmolzen und wurden behufs vollständiger Absorption der β-Strahlen zusammen noch in einem Bleizylinder von 3 mm Wandstärke eingeschlossen.

Bei Bestimmung der natürlichen Zerstreuung wurden die Radiumpräparate in einem eigenen hierfür bestimmten Kellerraum gebracht, der von meterdicken Betonwänden umgeben und vom Beobachtungsorte ca. 100 m entfernt ist. Die direkte Verbindungslinie zwischen diesem Aufbewahrungsorte und dem Standplatze des Apparates verläuft 20—30 m in der Erde, so daß eine merkliche γ-Strahlenwirkung der Präparate auf den Ionisationsraum ganz ausgeschlossen war.

Die Messungen verliefen in folgender Weise: Es wurden die Präparate in Abständen von 10, 20, 30, . . . bis zu 90 m vom Elektrometer aufgestellt und jedesmal der Sättigungsstrom als Mittelwert von 5—10 Einzelwerten bestimmt. Die natürliche Zerstreuung wurde vor und nach jedem Versuche genau gemessen und von dem beobachteten Effekte in Abzug gebracht.

Nennen wir die so ermittelten Ionisationsströme i_0, i_1, i_2 usw. und die zugehörigen Distanzen r_0, r_1, r_2 usw., so gelten natürlich die Beziehungen

$$i_1 r_1^2 = i_0 r_0^2 \cdot e^{-\lambda (r_1 - r_0)};$$
$$i_2 r_2^2 = i_0 r_0^2 \cdot e^{-\lambda (r_2 - r_0)} \text{ usw.},$$

woraus dann der Absorptionskoeffizient der γ-Strahlen in Luft berechnet werden kann:

$$\lambda = \frac{\text{log. nat. } (i_0 r_0^2) - \text{log. nat. } (i_1 r_1^2)}{r_1 - r_0}.$$

1) Wien. Ber. IIa. 120, Juli 1911.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Versuch	λ
Nr. 1	$0{,}458 \cdot 10^{-4}$
„ 2	$0{,}493 \cdot 10^{-4}$
„ 3	$0{,}415 \cdot 10^{-4}$
„ 4	$0{,}479 \cdot 10^{-4}$
„ 5	$0{,}389 \cdot 10^{-4}$
Mittelwert	$\lambda = \mathbf{0{,}447 \cdot 10^{-4}}$.

Die relativ großen Abweichungen in den Einzelwerten sind auf die unvermeidlichen Schwankungen der natürlichen Ionisation während der mehrstündigen Messungszeit zurückzuführen.

Die mittlere Temperatur betrug, bei den Versuchen $22^0 + 3^0$, der mittlere Luftdruck 750 mm + 2 mm.

Der gefundene Mittelwert von λ stimmt mit dem aus den Mc. Clellandschen Messungen für feste und flüssige Körper berechneten Absorptionskoeffizienten innerhalb 2 Proz. überein. Wenn auch diese Übereinstimmung in Anbetracht der Unsicherheit der Werte von λ für Blei eine zufällige genannt werden muß, so folgt doch aus meinen Versuchen, daß das Absorptionsvermögen der Luft für γ-Strahlen von Radium *C* wirklich derart ist, wie es Eve bei seinen Berechnungen voraussetzt: daß also die durchdringende Strahlung der Erde mit der Höhe rasch abnehmen muß und schon in 500 m Höhe nur mehr einige Prozent des Wertes am Erdboden zu erwarten wären.

In letzter Zeit habe ich auch Gelegenheit gehabt, Messungen der durchdringenden Strahlung in verschiedenen Höhen bei einer Freiballonfahrt auszuführen.

Als Meßinstrument diente der Wulfsche[1]) Strahlungsapparat, der von Günther & Tegetmeyer eigens für Ballonmessungen und Messungen unter Wasser vollkommen luftdicht und mit Temperaturkompensation versehen hergestellt wird. Die Wandstärke des Apparates ist 2 mm, so daß er allen bei Ballonfahrten vorkommenden Druckdifferenzen leicht gewachsen ist. Die Kapazität des Apparates beträgt 1,6 cm, der Rauminhalt ·2039 ccm. Einem Spannungsabfall von 1 Volt pro Stunde entspricht somit eine Ionisierungsstärke von $q = 1{,}56$ Ionen pro ccm und Sek. (das Elementarquantum ist hierbei zu $\epsilon = 4{,}65 \cdot 10^{-10}$ E.S.E. angenommen).

Mehrere Tage vor dem Aufstiege machte ich mit diesem Apparate Strahlungsmessungen am Klubplatz des Österreichischen Aeroklubs, einem ebenen Rasenplatze, der im Prater in Wien gelegen ist. Hier ergaben sich folgende Werte von q:

23. Aug.	9—12	Uhr vorm.	$q = 35{,}9$ Ionen pro ccm u. sec.
26. „	10—12	„ „	$q = 35{,}4$ „ „ „
27. „	$10^1/_2$—$12^1/_2$	„ „	$q = 34{,}9$ „ „ „
28. „	$6^1/_2$—$7^3/_4$	„ „	$q = 32{,}3$ „ „ „

Der letztangeführte Wert wurde unmittelbar vor dem Aufstieg beobachtet.

Die verhältnismäßig hohen Werte von q sind hauptsächlich durch die Reststrahlung der Wände des Apparates verursacht. Um diese zu bestimmen, habe ich verschiedene Versuche zur Abschirmung der von außen kommenden durchdringenden Strahlung durch Versenken des Apparates unter Wasser und Messungen über Wasser ausgeführt. Diese Versuche, welche jedoch noch nicht abgeschlossen sind, ergaben für die Eigenstrahlung der Gefäßwände ungefähr einen Wert $q = 25$ Ionen/ccm/sec, so daß also die Außenstrahlung am Aufstiegsorte beiläufig 10 Ionen im Mittel erzeugte.

Die Ballonfahrt fiel in die Schönwetterperiode der zweiten Augusthälfte. Das Barometer zeigte schon ab 21. August langsam steigende Tendenz. In Wien gingen am 23. und 24. August kurze Gewitter nieder, aber schon am Nachmittag des 25. August trat wieder vollständige Aufheiterung ein, und es folgten fast wolkenlose Hochsommertage mit vorwiegend südlichen Winden.

Am 28. August um 8 Uhr früh wurde der Ballon „Radetzky" des Österreichischen Aeroklubs (1200 cbm) mit Herrn Oberleutnant S. Heller als Führer und mir als einzigem Passagier von der Mannschaft der Militär-Aeronautischen Anstalt unter dem Kommando von Herrn Hauptmann Hoffory hochgelassen.

Da fast vollständige Windstille herrschte, blieb er unmittelbar nach dem Aufstieg in etwa 150 m Höhe über dem Klubplatze stehen und erst nach einer Viertelstunde begann er in langsamer Fahrt südöstlich über den Prater hin zu treiben. Kurz vor 9 Uhr drehte sich der Wind; der Ballon, der inzwischen unter der Einwirkung der Sonnenstrahlung auf 390 m gestiegen war, überquerte die Donau und nahm entlang des Stromes oberhalb des Inundationsgebietes den Kurs nach Nord bis Nordwest. Über Wien und den Wienerwald lagerte morgens leichter Nebel, der sich erst gegen $^1/_2$10 Uhr lichtete. Um 9^h 20 min wurde nach abermaliger Überquerung der Donau Klosterneuburg in einer Höhe von 550 m überflogen, dann stiegen wir auf 800 m und schlugen wieder einen mehr nördlichen Kurs ein. Die Donau wurde ein drittes Mal überflogen; bei Spillern waren wir in 900 m Höhe und erreichten schließlich über Schönborn-Mallebarn 1070 m (Seehöhe 1300 m). Die Landung erfolgte nach 11 Uhr bei Göllersdorf sehr glatt. Die durchflogene Strecke betrug ca. 45 km.

1) Diese Zeitschr. **10**, 152, 1909.

Während der ganzen Fahrt herrschte wolkenloser Himmel. Die Temperatur betrug um 7^h früh am Aufstiegsorte 17 Grade, die relative Feuchtigkeit 88 Proz. In der größten erreichten Höhe war die Temperatur im Schatten innerhalb des Ballonkorbes 28 Grade, die relative Feuchtigkeit 24 Proz.

Die Messungen im Ballon begann ich um 8^h 14 min und setzte sie bis 10^h 48 min fort. Nach der Landung wurden die Messungen sofort am Boden weitergeführt.

Die Befestigung des Apparates am Korbrande hat sich sehr gut bewährt: das Instrument war an einer kleinen Konsole angeschraubt, welche mittels übergreifender Haken am Korbrande eingehängt wurde. Eine Stellschraube gestattete genaue Horizontalstellung des Konsolbrettes. Die Beobachtungen konnten mit gleicher Sicherheit wie am Boden durchgeführt werden.

Die Isolation des Apparates war vor und nach der Fahrt gleich gut; der Ladungsverlust betrug 0,24 Volt pro Stunde.

Die Beobachtungsresultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Beobachtungsresultate:

Zeit	Ort	Höhe	beobachtete Strahlung
6^h 30—7^h 45	Klubplatz des Aeroklubs (im Prater) . .	0	32,3 Ionen/ccm/sec
8^h 14—8^h 59	über Wien, längs der Donau	150—440 m	28,1 „
8^h 59—9^h 44	über Inundationsgebiet und Klosterneuburg	440—800 „	34,7 „
9^h 48—10^h 18	über Leitzersdorf, Hatzenbach	800—900 „	34,3 „
10^h 18—10^h 48	über Höbersdorf, Schönborn-Mallebarn .	900—1070 „	35,5 „
11^h 11—12^h 12	auf Stoppelfeld bei Göllersdorf (nach der Landung)	0	34,9 „

Im allgemeinen war also die Strahlung in der Höhe nicht wesentlich verschieden von der am Erdboden. Der in dem ersten Beobachtungsintervall gefundenen Abnahme der Strahlung um 4,6 Ionen ist, wie ich glaube, als Einzelwert nicht allzu große Bedeutung beizulegen. Meine Resultate, welche im Gegensatze zu den letzten Ballonbeobachtungen Gockels mit luftdichtem Apparate ausgeführt worden sind, stimmen mit denen Gockels sehr gut überein. Gockels Messungen ergeben, wenn man auf normalen Luftdruck korrigiert, sogar eine schwache Zunahme der Strahlung mit der Höhe. Nach den bisherigen Ergebnissen müßte man daran denken, daß außer den radioaktiven Substanzen der Erde noch andere Ionisatoren mit durchdringender Strahlung in der Luft wirksam sind und daß deren Wirksamkeit mit zunehmender Höhe wächst.

Den naheliegenden Einwand, daß sich der Ballon während der Fahrt infolge des starken umgebenden elektrischen Feldes mit radioaktiven Induktionen bedeckt und daß dadurch die höheren Strahlungswerte verursacht werden könnten, halte ich für unzutreffend, weil die Messungen nach der Landung unmittelbar neben der Ballonhülle einen durchaus normalen Strahlungswert ergaben.

Zur womöglichen weiteren Klärung der Frage nach dem Ursprung dieser durchdringenden Strahlung in den höheren Schichten der Atmosphäre werde ich in nächster Zeit eine weitere Ballonfahrt unternehmen, die sich über eine Nacht erstrecken soll.

Zum Schlusse möchte ich auch an dieser Stelle dem Präsidium des Österreichischen Aeroklubs, insbesondere Herrn Dr. Baron v. Economo für die unentgeltliche Gewährung der Fahrten und Herrn Oberleutnant Siegfried Heller von der Österreichischen Luftschifferabteilung für seine freundliche Unterstützung bei der Fahrt meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Heinrich Löwy (Göttingen), Die Fizeausche Methode zur Erforschung des Erdinnern.

Die Versuche über die Ausbreitung elektrischer Wellen durch Gestein, welche ich in letzter Zeit mit Herrn Dr. Gotthelf Leimbach ausgeführt habe, bilden eine erste Grundlage zu einer elektrodynamischen Erforschung des Erdinnern. Ich habe diesen Plan zum erstenmal mit besonderer Hinsicht auf einen Nachweis des Wiechertschen Erdkerns entwickelt. Verschiedene Bedenken, die gegen ein so weit gestecktes Ziel geäußert wurden, haben mich veranlaßt, die näher liegende und für die Praxis wichtige Frage aufzugreifen, ob es möglich ist, Grundwasser und Erzlagerstätten mittels elektrischer Wellen nachzuweisen[1]). Während

1) Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daß ich nicht der erste bin, der diese naheliegende Anwendungsmöglichkeit der elektrischen Wellen bemerkt hat. Herr Geh. Rat R. Beck (Freiberg i. S.) hat mir kürzlich den Einblick in ein Manuskript gestattet, worin der Bergingenieur Trüstedt die Reflexion elektrischer Wellen zum Nachweis von Erz empfiehlt. Die Schrift trägt den Titel: „Vorschläge zu einer Methode, im Erzgebirge von Pitkäranta nichtmagnetische Erze, insbesondere Kupfererze, von der Tagesoberfläche aus durch die Geschiebedecke hindurch aufzusuchen bzw. nachzuweisen". Datum: 21. Februar 1901.

es sich bei dem erstgenannten Problem um Distanzen von mehreren tausend Kilometern handelt, haben wir es hier mit Distanzen von höchstens einigen hundert Metern zu tun. Die Frage ist: 1. ob man hoffen kann, auf derartige Distanzen durch das Erdinnere hindurch zu telegraphieren, 2. ob die durch eingelagerte leitfähige Massen bedingten Reflexionen bzw. Absorptionen genügend deutlich ausgeprägt sind, um einen sicheren Nachweis zu ermöglichen.

Vom physikalischen Standpunkt bieten diese Fragen kaum etwas Neues. Es handelt sich da um wohlbekannte Erscheinungen, die nur unter etwas ungewohnten neuartigen Bedingungen betrachtet werden: nicht den klaren, wohl definierten Bedingungen des Laboratoriumsexperiments, sondern den komplizierten Bedingungen, die uns in der Natur entgegentreten. Bei der ungeheuren Mannigfaltigkeit dieser Verhältnisse ist zu befürchten, daß überhaupt eine klare Deutung der Meßergebnisse unmöglich sein würde. Die nähere Untersuchung lehrt, daß diese Befürchtung unbegründet ist. Die Verhältnisse sind kompliziert vom geologischen und petrographischen Standpunkt, sie sind es nicht vom elektrischen Standpunkt, der hier allein in Betracht kommt.

Den ersten Abschätzungen[1]), die ich in dieser Hinsicht unternommen habe, habe ich die Werte für gesteinsbildende Mineralien zugrunde gelegt, die ich im Landolt-Börnstein vorgefunden habe. Bei den Bergwerksversuchen, welche ich im Juli und im Dezember 1910 mit Herrn Dr. Leimbach ausgeführt habe, wurde zum erstenmal auf eine größere Distanz (1,8 km) durch inhomogenes Gestein hindurch telegraphiert. In einer neuen Arbeit[2]) habe ich die Frage nach der Durchlässigkeit der Erde unter Zugrundelegung eines umfassenderen Beobachtungsmaterials einer neuen Diskussion unterworfen. Ich habe die Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von 62 verschiedenen Gesteinen (und Erzen) und zwar in vollkommen trockenem Zustande bestimmt. Die Messungen ergaben für die überwiegende Mehrzahl der Gesteine Werte der Leitfähigkeit σ (der in Ohm gemessene Widerstand $w = \frac{10^{13}}{\sigma}$)

$$\sigma < 10^5 \text{ bzw. } \sigma < 10^2;$$

also für den Extinktionskoeffizienten β

$$\beta < 6 \cdot 10^{-7} \text{ bzw. } \beta < 6 \cdot 10^{-10};$$

das bedeutet, daß auf Distanzen von 10 bzw. 10000 km von der Antenne noch keine Extinktion der Wellen zu bemerken ist. Zu einem gleich günstigen Resultat führt die Berechnung des Reflexionsvermögens zwischen den verschiedenen Gesteinsarten[1]).

Hieraus ziehe ich den Schluß, daß es möglich sein muß, in sehr trockenen Gebieten auf große Distanzen durch das Erdinnere hindurch zu telegraphieren. Eine Durchquerung der großen Wüsten auf unterirdischem Wege scheint mir auf Grund dieser Abschätzungen möglich. An anderem Orte habe ich ausgeführt, daß man auch in unseren regenreichen Gegenden hoffen kann, in nicht allzu großer Tiefe auf Gebiete zu stoßen, wo die Werte für trockenes Gestein in Kraft treten[2]).

Das Aufsuchen von Grundwasser in sehr trockenen Gegenden, insbesondere in Wüsten, mittels Reflexion halte ich für ein fast gelöstes Problem. Die verhältnismäßig geringen Distanzen von einigen hundert Metern, auf die es hier ankommt, sind durch die bisherigen Versuche sichergestellt, und es bleibt nur zu untersuchen, ob die Diskontinuität zwischen dem Grundwasserspiegel und dem darüber befindlichen trockenen Gestein genügend ausgeprägt ist, um eine kräftige Reflexion zu ermöglichen. Das kann nur an Ort und Stelle entschieden werden. Bei der großen praktischen Wichtigkeit dieser Frage möchte ich anregen, einen derartigen Versuch etwa in der Libyschen Wüste, wo sich in Tiefen von 40—50 m weitausgedehnte Wasseransammlungen vorfinden, auszuführen. Es handelt sich da um Versuche, die jeder mit der Praxis der drahtlosen Telegraphie Vertraute machen könnte.

Die erste von mir angegebene Reflexionsmethode ist nur eine unter verschiedenen Möglichkeiten. Versuche mit zwei 8 m langen Harfenantennen, die auf jeden beliebigen Winkel gegen die Erdoberfläche eingestellt werden konnten, haben nun gezeigt, daß sich bei größeren Neigungswinkeln Reflexionen an der Erdoberfläche in störender Weise geltend machen. Um das zu vermeiden, liegt es nahe, Sende- und Empfangsantenne horizontal, knapp über dem Erdboden und zwar in paralleler Lage auszuspannen. Außer den reflektierten Wellen wirken auf den Empfänger auch die direkt an der Erdoberfläche entlang laufenden Wellen ein und man wird entweder diese direkten Wellen auszuschalten suchen (etwa durch Zwischenschalten eines Drahtes, wie bei den Zenneckschen Abschirmungsversuchen) oder aber

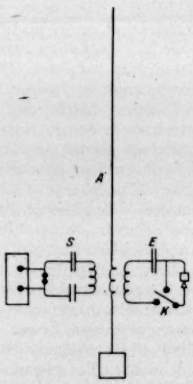
1) H. Löwy u. G. Leimbach, diese Zeitschr. **11**, 697, 1910.
2) H. Löwy, „Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Gesteine", Ann. d. Phys. **36**, 125, 1911.

1) H. Löwy, l. c., S. 132.
2) H. Löwy, „Systematische Erforschung des Erdinnern mittels elektrischer Wellen", Zeitschr. f. prakt. Geologie **19**, 279, 1911.

ihre Interferenz mit den reflektierten Wellen zum Nachweis benützen[1]).

In dem Bestreben, die Wirkung der direkten Wellen zu eliminieren, bin ich auf folgenden Gedanken gekommen: Ein Sender, der imstande wäre, als Empfänger der von ihm ausgesandten Wellen zu fungieren, könnte natürlich — bei Abwesenheit anderer Sender — nur auf reflektierte Wellen reagieren. Nun ist es aber sehr leicht, einen derartigen „Sender-Empfänger" zu konstruieren: man legt einfach durch einen Kontaktapparat abwechselnd den Sende- und Empfangsapparat an die Antenne. Bedingung ist, daß der Empfänger nicht früher an die Antenne angelegt wird, als bis die Senderschwingung vollkommen erloschen ist; eine einfache Abschätzung zeigt, daß das für die in Betracht kommenden Kontaktwechsel im allgemeinen möglich sein muß. Die Anordnung, auf die ich so geführt wurde, ist das elektrische Gegenstück zur bekannten Fizeauschen Methode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit. Zugleich ist eine Methode zum simultanen Geben und Empfangen gefunden, was für die Praxis der drahtlosen Telegraphie von Wert sein könnte.

Ich habe einen Vorversuch für den Fall induktiver Schaltung ausgeführt. S ist der Sender,



E der Empfänger, A eine ca. 15 m hohe geerdete Antenne; K der Kontaktapparat, der den Empfangskreis abwechselnd schließt und öffnet. Einem freundlichen Vorschlage von Herrn Dr. H. Busch folgend, habe ich den Synchronismus zwischen S und E in der Weise hergestellt, daß der Kontaktapparat auf die Achse des Quecksilberturbinenunterbrechers im Primärkreis des Sender-Induktors gesetzt wurde. Mit dieser Anordnung habe ich im Institut für angewandte Elektrizität in Göttingen Signale aus der benachbarten „Versuchsstation für Marine und Heer" bei gleichzeitigem Betrieb des Senders auffangen können. Mit der Fizeauschen Methode wird es von Wüsten aus vielleicht gelingen, sehr große Tiefen des Erdinnern elektrodynamisch zu erforschen.

1) Für praktische Zwecke wird speziell diese letzte Methode in Betracht kommen. Man sieht leicht ein, daß bei den in der Praxis vorkommenden Fällen die Wellen interferenzfähig sind.

Diskussion.

Zenneck: Darf ich den Vortragenden fragen, welche Versuche er eigentlich durch das Erdinnere hindurch tatsächlich gemacht hat?

Löwy: Die größte Distanz, die wir bisher durch inhomogenes Gestein (Salz, Anhydrit und Ton) genommen haben, ist 1,8 km. (Zenneck: Und die Antennen?) Wir haben horizontale Antennen von 2×80 m verwendet. Quantitative Versuche haben wir nicht gemacht. Aus dem Umstande, daß wir bei ca. 0,8 Amp. in der Sendeantenne den Empfang mit Zeigergalvanometer registrieren konnten, geht aber hervor, daß wir bei jenem Versuche (zwischen den Kaliwerken in Ronnenberg und Weetzen) — wenn es die äußeren Umstände zugelassen hätten — die Distanz um ein Bedeutendes hätten vergrößern können.

Zenneck: Ob man 1,8 km als größte Entfernung bei einer Antenne von 2×80 m Länge als einen Erfolg oder Mißerfolg bezeichnet, hängt wohl von dem Standpunkt ab.

Löwy: Die geringen Distanzen von 100 bis 200 m, die in der Praxis beim Nachweis von Grundwasser (durch eine Reflexionsmethode) in Betracht kommen, sind durch die bisherigen Versuche sichergestellt. Aber auch die Überwindung sehr großer Distanzen durch vollkommen trockenes Gestein, halte ich auf Grund der erwähnten Leitfähigkeitsmessungen für möglich. Fraglich bleibt nur, ob man in unseren feuchten Gegenden in praktisch zugänglichen Tiefen Gebiete von der erforderlichen Trockenheit erreichen kann. Diese Frage kann natürlich nur durch direkte Fernversuche an möglichst vielen Punkten der Erde entschieden werden.

Zenneck: Nun, ich wünsche Ihnen zu Ihren Versuchen alles Glück.

Boas: Wenn ich richtig verstanden habe, sollte dieselbe Antenne, die zum Geben benutzt wurde, auch zum Empfang benutzt werden. (Löwy: Ja.) Nun hat der Vortragende gesagt,

daß er periodisch die Antenne einmal an dem Empfangskreis und dann an den Sendekreis ankoppelt. Die Zeit von Unterbrechung zur Unterbrechung müßte da noch so klein sein, daß sie innerhalb einer Schwingungsperiode liegt. (Löwy: innerhalb der Zeit, in der eine Gruppe von Senderschwingungen hinreichend abgeklungen ist.) Es handelt sich um eine Zeit von der Größenordnung von $^1/_{10000}$ bis $^1/_{100000}$ Sekunde, in der die Unterbrechungsvorrichtung die Verbindung herstellen und wieder trennen müßte.

Löwy: Die Fizeausche Methode ist bei geringen Distanzen der reflektierenden Fläche nicht anwendbar, weil da der Kontaktapparat zu rasch arbeiten müßte; sie ist bei den derzeit vorhandenen Kontaktapparaten nur zu einer theoretischen Erforschung des Erdinnern ab 10000 m brauchbar. Zu praktischen Zwecken wird man sich der Interferenzmethode bedienen.

Boas: Zum Empfang der von derselben Antenne ausgesandten Schwingung ist die Zeit zu kurz, um in technisch einwandfreier Weise hergestellt zu werden.

Löwy: Ja, aber nur bis zu etwa 10 km.

R. Müller-Uri (Braunschweig), Neue Vorlesungsapparate.

Das Demonstrationsvolumeter nach Wolfenson mit Fernskala D. R. G. M. soll zur Ermittlung des spezifischen Gewichts fester Körper dienen. Es ermöglicht genaue Feststellungen und wird bei Vorlesungen mit Vorteil verwendet, weil die fernhin sichtbare Skala die Erkennung des Meniskusstandes für das ganze Auditorium erleichtert. Das Meßrohr des Apparats, mit Volumteilung für 30 ccm und mit Unterteilung in 0,1 ccm, sitzt auf dem weiten zylindrischen Behälter, dessen herausnehmbarer Boden durch ein trommelförmiges Schliffstück gebildet wird. Auch die obere Öffnung des Meßrohrs wird durch einen feingeschliffenen Glasstopfen verschlossen. Für den Versuch wird der Apparat mit einer fluoreszierenden Lösung bis zum Nullpunkte der Teilung gefüllt. Dann setzt man den Meßrohrstopfen ein, kehrt den Boden nach oben, entfernt den Fußschliff, der den Boden des Apparats bildet, und führt den gewogenen Versuchskörper ein. Nachdem man sodann den Bodenschliff wieder eingedreht hat, wird der Apparat umgekehrt und auf das Stativ, zwischen die beiden Leisten mit den Fernskalen, gestellt, worauf man abliest. Bei vorsichtiger Handhabung wird jeder Flüssigkeitsverlust vermieden und der abgelesene Volumwert vollkommen richtig sein. Dem Apparate wird die nötige Lösung beigegeben.

Das Patent Coulombmeter nach W. Stephan zur Bestimmung des elektrischen Äquivalents ohne Wägung ist, seitdem es im vorigen Jahre herausgebracht wurde, weiter ausgearbeitet worden; es kann bei entsprechender Wahl des Kapillarrohrlumens jeder zur Verfügung stehenden Stromspannung angepaßt werden. Die Dauer eines Versuchs beträgt bei Verwendung dieses Apparats nur wenige Minuten. Es ist daher durch dieses Verfahren die Möglichkeit geschaffen, in einer Stunde mehrere zusammenhängende Messungen durchzuführen und auszuwerten. Da die langwierige Behandlung der Kathode und ihre Wägung fortfällt — weil an Stelle dieser Verrichtungen die Messung eines elektrischen Widerstands getreten ist — gewinnen die Versuche so außerordentlich an Einfachheit und Kürze.

Die Original-Kanalstrahlen-Röhre nach W. Wien und die Modifikation von Graetz. Bekanntlich gestattet das Wiensche Originalmodell die positiven und die negativen Ladungen der Kanalstrahlen zu zeigen. Der Trommelkörper mit der Siebplatte wird geerdet, der Aluminiumdraht ist Anode. Verbindet man nun die nächstgelegene Scheibenelektrode mit der Kathode eines gut isolierten Induktors, so gehen die Kathodenstrahlen durch die Öffnungen der Siebtrommel zur Elektrodenscheibe und zeigen, wenn letztere mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden ist, einen Strom negativer Elektrizität an. Legt man aber die Kathode des Induktors anstatt an die Elektrodenscheibe an die vorher geerdet gewesene Siebtrommel, so wird man dann durch die austretenden Kathodenstrahlen einen Strom positiver Elektrizität erhalten. Dieses Modell (D.R.G.M.) ist nun durch Prof. Graetz zur Demonstration des Unterschieds zwischen Kanal- und Kathodenstrahlen verwendet worden. Zu diesem Zwecke wurde ein pilzartiger Schirm, dessen Oberfläche mit einer sehr empfindlichen Salzschicht bedeckt ist, eingebaut. Dieser Belag leuchtet unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen blau, durch die auftreffenden Kanalstrahlen aber rot auf.

Hochvakuumröhren zum Selbstevakuieren während der Vorlesung. Nachdem neuerdings nicht nur die physikalischen Institute der Hochschulen, sondern auch viele Kabinette höherer Anstalten mit irgendeiner Form der schnell arbeitenden Luftpumpen ausgestattet worden sind, wünscht man auch gelegentlich eine der elektrischen Hochvakuumröhren während der Vorlesung zu evakuieren und die mit Hilfe der fertigen Apparate gezeigten Erscheinungen unter den Augen der Hörer entstehen zu lassen. Hierzu eignen sich am besten die mit einem gutgeschliffenen Vakuumhahn ver-

sehenen Modelle. Hier möchte ich als Beispiel anführen: die nach Gretschels Broschüre benannten Crookesröhren Nr. I mit dem Dunkelraum, Nr. IV mit leuchtenden Mineralien, Nr. VIIa und b die mit 4 Elektroden versehenen Kugeln mit hohem oder niederem Vakuum, Nr. IX die konische Schattenkreuzröhre, Nr. XI das laufende Rad, Nr. XIV der Phosphoreszenzschirm mit einem Schlitz, Nr. XVI die Röhre mit dem magnetisch ablenkbaren Lichtfaden, Nr. XXI die Kugel mit der Glühfolie im Fokus der Konkavelektrode und eine Reihe anderer Konstruktionen nach Puluj, Geißler u. a.

Auch die Radiometer nach Crookes werden in dieser Weise ausgeführt und ich habe von diesen Lichtmühlen nur zwei, die einfachste Originalform und eine neue sehr komplizierte Form mit Vakuumhahn, unter Ihre Augen gebracht. Eine ganz neue Radiometerform ist das sogenannte Anemometer nach Bergen-Davis für elektrodenlose Entladungen. Dieser Apparat ist ganz aus Glas hergestellt und die Flügel des Rotationskreuzes sind halbzylindrisch geformt. Um diesen Apparat hält man eine aus nur wenigen Windungen bestehende Drahtspule, die mit Flaschenkapazität und Funkenstrecke verbunden ist. Hierbei werden Oszillationen erregt, die bei genügender Stärke eine helle Entladung und eine schnelle Drehung des Flügelkreuzes erzeugen. Der ganze Apparat erwärmt sich dabei so beträchtlich, daß man den Versuch nur kurze Zeit fortsetzen darf.

Endlich möchte ich noch zweier Apparate erwähnen, die durch meinen verehrten Freund Pizzarello mit erheblichen und interessanten Verbesserungen versehen worden sind. Ich konnte davon nur einen, die modifizierte Fallmaschine nach Atwood, mitbringen und aufstellen. Bei dieser ganz in Metall gearbeiteten Maschine ist eine vorzüglich wirkende Auslösung und das Rad, welches ohne Reibung läuft, hervorzuheben. Der Lauf des Rades ist dermaßen leicht, daß es, einmal angestoßen, reichlich 10 Minuten rotiert. Infolge dieser Vervollkommnungen genügt eine winzige Gewichtszulage um das Fallgewicht zum Ablauf zu bringen. Eine andere neue Einrichtung desselben Gelehrten ist für das Exner-Elektrometer konstruiert worden, doch befindet sich die Serie der Hilfsapparate noch in Arbeit. Mit Hilfe dieser Ergänzungen wird es möglich, jede Spannungsgröße von der höchsten bis zur allergeringsten zu bestimmen bzw. zu messen. Diese Einrichtung hoffe ich bei einer nächsten Gelegenheit zeigen zu können.

Diskussion.

Goes: Ich wollte fragen, ob bei Ihren Röhren die Anbringung eines Schlauches vor den Hähnen genügt, oder ob angeschmolzen werden mußte. Die Anwendung von Schläuchen gestattet gewöhnlich nicht ein hohes Vakuum.

Müller-Uri: Oh doch, es wird natürlich vorausgesetzt, daß es ein guter Schlauch ist. Aber nach den Versuchen des Herrn Gaede mit der Kapselluftpumpe, die wir neulich hier gesehen haben, genügt ev. ein minderguter Schlauch für derartige Vorlesungsversuche, welche hier gemeint sind und bei welchen während der Evakuierung mittels der Kapselpumpe kleine Luft- bzw. Gasmengen zugelassen wurden.

A. Eucken (Berlin), Die Wärmeleitfähigkeit einiger Kristalle bei tiefen Temperaturen.

Meine Herren! Vor einiger Zeit wies ich darauf hin[1]), daß die Wärmeleitfähigkeit der Kristalle bei abnehmender Temperatur stark wächst. Es hatte sich gezeigt, daß der reziproke Wert der Leitfähigkeit, der sogenannte thermische Widerstand, angenähert proportional der absoluten Temperatur ansteigt, daß also der thermische Widerstand der Kristalle ebenso verläuft, wie der elektrische Widerstand reiner Metalle. Damals waren die Versuche nur bis zur Temperatur der flüssigen Luft ausgedehnt, und es schien jetzt von Interesse, zu untersuchen, wie sich der thermische Widerstand bei noch tieferen Temperaturen verhält.

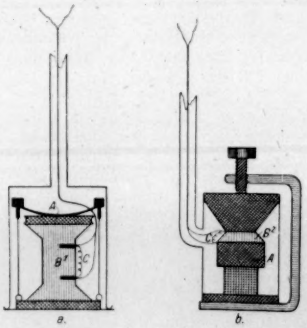
Theoretisch ist die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit bei sehr tiefen Temperaturen deshalb von besonderem Interesse, weil wir infolge des Verlaufs der spezifischen Wärmen annehmen müssen, daß in einem festen Körper in der Nähe des absoluten Nullpunktes die weitaus größte Mehrzahl der Atome keine Wärmebewegungen mehr ausführt. Wenn aber die Atome eines Körpers sich selbst nicht bewegen, sollte man zunächst erwarten, daß auch eine Wärmeübertragung nicht mehr möglich sei. Von Wichtigkeit war es daher, insbesondere einen Körper bei einer Temperatur zu untersuchen, wo seine spezifische Wärme bereits sehr nahe gleich null ist. Nach Messungen Nernsts[2]) besitzt nun der Diamant bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs eine verschwindend kleine spezifische Wärme, d. h. sämtliche Atome ruhen bei dieser Temperatur, und es war daher die Frage zu entscheiden: Besitzt der Diamant bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs eine endliche Wärmeleitfähigkeit? Die Versuche, obgleich beim Dia-

1) Ann. d. Phys. (4) **34**, 185, 1911.
2) Berl. Ber. 1911, 498; Ztschr. f. Elektroch. **17**, 822, 1911; Ann. d. Phys. (4) **36**, 418, 1911.

manten noch von qualitativem Charakter, haben ergeben, daß der Diamant nicht nur bei höheren, sondern auch bei den tiefsten Temperaturen sehr gut leitet. Wir müssen daher annehmen, daß die Intensität der Bewegung der Moleküle im festen Körper mit der Wärmeübertragung nicht im Zusammenhang steht. Daraus ergeben sich vielleicht einige Erweiterungen unserer Kenntnis der Natur der Wärme in festen Körpern.

Ferner wurden Messungen an Bergkristall und Sylvin zwischen 20 und 273° ausgeführt, die die wenigstens angenäherte Gültigkeit der oben erwähnten Gesetzmäßigkeit auch in diesem Temperaturintervall bestätigen. Hier ist also das Ergebnis ähnlich, vielleicht sogar noch auffallender wie beim Diamanten: Je geringer die Intensität der Molekularbewegung, desto besser ist die Wärmeübertragung.

Die Messungen am Bergkristall (⊥ zur Achse) und Sylvin erfolgten mit Hilfe des in Fig. 1a abgebildeten Apparates. Der kupferne,



A Heizkörper, *B'* Körper aus Bergkristall, *B''* Diamantplatte, *C* Thermoelement.

Fig. 1.

mit einem Widerstandsdraht bewickelte Heizkörper *A* wurde durch eine Feder an den Versuchskörper *B* angepreßt; die Hauptmenge der elektrisch entwickelten Wärme floß durch den Körper *B*, in dem sich nach einiger Zeit also ein stationäres Wärmegefälle ausbildete. Der Versuchskörper *B* besaß die Gestalt einer Garnrolle, die gewählt war, um von mangelhaften Wärmekontakten an den Übergangsstellen zwischen Metall und Versuchskörper unabhängig zu sein, denn selbst wenn an einigen Stellen der Wärmekontakt schlecht war, durfte man annehmen, daß die Wärmestromlinien in dem zylindrischen Teil des Körpers gleichmäßig parallel verliefen. Die Berührungsstellen zwischen Metall und Versuchskörper waren mit Zinnamalgam bestrichen, das der Güte des Wärmekontaktes sehr förderlich war. Das Wärmegefälle wurde während des stationären Wärmeflusses mit Hilfe eines geeichten Kupfer-Konstantanthermoelementes gemessen, dessen Lötstellen sich in Bohrungen des Versuchskörpers befanden. Die Apparatur eignet sich nur zu Relativmessungen, da wegen der Weite der Bohrungen der genaue Abstand der Thermoelemente nicht zu ermitteln war; es wurden daher die Werte bei 0° aus früheren Messungen zugrunde gelegt. Wärmeverluste durch Ableitung durch das umgebende Gas wurden durch Beobachtungen mit verschiedenen Gasfüllungen elimimiert.

Die Resultate der bisherigen Beobachtungen sind in Tab. 1 und Fig. 2 wiedergegeben. Der Verlauf des thermischen Widerstandes erweist sich wiederum wenigstens bei höherer Temperatur der absoluten Temperatur angenähert proportional, bei tiefen Temperaturen treten indessen, insbesondere beim Bergkristall, starke

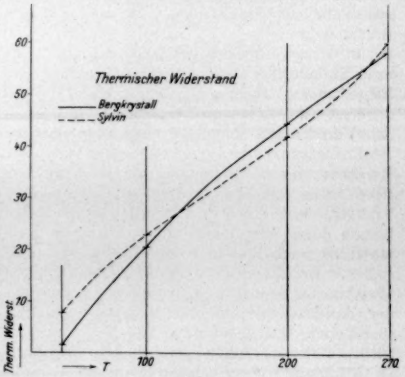


Fig. 2.

Tabelle 1.

Thermischer Widerstand (App. a).

	Bergkristall ⊥		Sylvin
	Versuchsreihe I	Versuchsreihe II	
273°	(57,8)	(57,8)	(60,0)
196	42,7	45,8	42,0
88	20,0	21,1	23,0
Flüssiger Wasserstoff	1,75 (22°)	1,96 (23°)	8,55 (23,1°)
	1,64 (21,6°)	1,78 (22,3°)	8,02 (22°)
	1,47 (21°)	1,68 (21,9°)	7,15 (21°)
		1,57 (21,4°)	

Abweichungen hervor, diese sind derart, daß der thermische Widerstand hier zunächst sehr viel stärker wächst, als einem linearen, der Temperatur proportionalen Verlauf entsprechen würde.

Auffallend ist die starke Änderung, die der thermische Widerstand noch in dem engen Gebiet von 21 bis 23° ab aufweist. Dieselbe wurde festgestellt, indem in den Heizkörper verschieden große Energiemengen hineingeschickt wurden, so daß das Thermoelement auch verschieden große Temperaturdifferenzen zeigte. Bei einem mit der Temperatur prozentualiter nur wenig veränderlichen Wärmeleitvermögen sind diese Temperaturdifferenzen der hineingesandten Energie proportional; hier indessen traten sehr erhebliche Abweichungen hervor. Die Änderung des Wärmeleitvermögens im Intervall 21 bis 23° entspricht übrigens recht gut dem Verlauf der in Fig. 2 ausgezogenen Kurve.

Die starke Zunahme des Wärmeleitvermögens bei sinkender Temperatur war sehr augenfällig durch die Schnelligkeit der Erreichung des stationären Wärmeflusses. Bei 273° betrug die Einstellungsdauer etwa 20', bei 20° erfolgte die Einstellung fast momentan. Allerdings wird diese Erscheinung auch sehr durch die starke Abnahme der spezifischen Wärme bedingt.

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit des Diamanten mußte ein besonderer Apparat (Fig. 1b) angefertigt werden. Es stand mir ein kleiner geschliffener Diamant zur Verfügung mit zwei annähernd parallelen Flächen von 0,2 und 0,5 qcm Größe; ihr gegenseitiger Abstand betrug 0,13 cm. Die Diamantplatte befand sich zwischen dem Heizkörper und einem konischen Kupferstück; auf einen guten Wärmekontakt, auf den es hier besonders ankam, da die Temperaturmessung außerhalb des zu untersuchenden Körpers erfolgen mußte, wurde gleichfalls durch die Verwendung von *Sn*-Amalgam hingewirkt. Der Heizkörper ruhte auf einem kleinen Zylinder aus Quarzglas, dessen geringe Wärmeleitfähigkeit nur einen äußerst kleinen Wärmeverlust bedingt, und dessen geringe thermische Ausdehnung für die Aufrechterhaltung eines guten Wärmekontaktes bei tiefen Temperaturen günstig war. Von außen wurde die Heizvorrichtung, wie bei den früher benutzten Apparaten, durch eine kräftige Eisenfeder mit einer Schraube zusammengepreßt.

Tabelle 2.

Wärmeleitfähigkeit (App. b).

	Diamant			Bergkristall [1])	Glas
	Versuchsreihe I	Versuchsreihe II	Versuchsreihe III		
345°	0,32	0,41	—	—	—
273	0,30	0,39	0,29	0,0168 (0,0173)	0,0029
196	0,32	0,42	—	0,0216 (0,0225)	—
88	0,25	0,40	0,26	0,0454 (0,0481)	0,00157
21	—	0,30	0,14	0,135 (0,60)	0,00144

1) Eingeklammert die Versuche mit App. I.

Die mit dem Apparat erhaltenen Resultate sind in der Tab. 2 verzeichnet. Die Versuche mit dem Diamanten wurden mehrfach wiederholt — jedesmal wurde der Apparat geöffnet, der Stein herausgenommen und neu eingelegt —, erweisen sich indessen als mangelhaft reproduzierbar, insbesondere bei tieferen Temperaturen. Dieses Ergebnis ist bei der außerordentlich hohen Leitfähigkeit und der geringen Dicke des untersuchten Diamanten nicht überraschend, machen sich doch bei viel schlechter leitenden Körpern ohne besondere Vorsichtsmaßregeln die in der Übergangsschicht befindlichen thermischen Widerstände höchst störend bemerkbar. Es sei darauf hingewiesen, daß das in der Zwischenschicht befindliche Amalgam, dessen Schichtdicke nicht genau zu ermitteln war, sehr viel schlechter leitet als der Diamant selbst; eine Änderung der Schichtdicke des Amalgams um $^1/_{10}$ mm würde bereits das Resultat um etwa 25 Proz. ändern. Immerhin ist aus den Versuchen zweifellos mit hinreichender Sicherheit das qualitative Resultat zu entnehmen, daß die Wärmeleitfähigkeit des Diamanten sehr groß ist und sich mit der Temperatur wenig ändert. Bei Versuchsreihe II tritt die Konstanz ausgeprägter als bei den anderen Versuchen zutage, zugleich ergibt sich hier ein besonders hoher Wert für die Wärmeleitfähigkeit. Ich möchte allein deshalb dieser Versuchsreihe einen besonderen Wert beimessen, da ein Fehler bei der benutzten Apparatur eher zu kleine, als zu große Werte für die Wärmeleitfähigkeit verursachen würde.

Eine Stütze für die Annahme, die gefundene Abnahme der Wärmeleitfähigkeit sei nur eine scheinbare, bietet eine Kontrollmessung mit einem Bergkristallplättchen von ähnlicher Gestalt wie der Diamant. Es zeigt sich (vgl. Tab. 2), daß der Apparat in der Tat erheblich zu niedrige Werte liefert. Natürlich treten die Fehler nur bei sehr gut leitenden Substanzen und hauptsächlich bei tiefen Temperaturen zutage. Solange daher der Quarz (bei höherer Temperatur) verhältnismäßig schlecht leitet, stimmen die mit ihm erhaltenen Werte befriedigend mit denen des Apparats a überein. Erst bei + 20° tritt eine sehr erhebliche Abweichung zutage, denn der gefundene Wert ist etwa viermal zu klein. Würde man annehmen, der Wert für Diamant bei 20° 0,14 sei gleichfalls etwa viermal zu

klein, so würde der wahre Wert etwa $0{,}5 \div 0{,}6$ betragen. Da kein Kristall existiert, der bei höherer Temperatur eine ähnlich hohe Leitfähigkeit besitzt wie der Diamant, konnte hier kein Vergleich mit einer Substanz angestellt werden, die gleichzeitig in einem exakter arbeitenden Apparat untersucht werden konnte.

Obgleich das Ergebnis, daß die Wärmeleitfähigkeit des Diamanten sehr groß, etwa 0,5 (Silber = 1) ist und von der Temperatur wenig abhängt, qualitativ wohl vollständig sichergestellt ist, wird es von großem Interesse sein, die Messungen an einem günstiger geformten, vor allem an einem größeren Stein zu wiederholen.

Ferner war es von Interesse, das Verhalten einer amorphen Substanz bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs zu prüfen. Untersucht wurde gewöhnliches Fensterglas. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt bei sinkender Temperatur in Übereinstimmung mit meinen früheren Ergebnissen zunächst stark ab (von 273 bis 83° auf etwa die Hälfte), zwischen 83 und 21° sinkt sie indessen nur noch um etwa 10 Proz., so daß man hier vielleicht vermuten darf, die Leitfähigkeit strebe einem konstanten Endwert zu.

Schließlich möchte ich mir noch einige Bemerkungen zu den Arbeiten mit dem flüssigen Wasserstoff erlauben. Die Herstellung desselben erfolgte mit Hilfe der von Nernst[1]) angegebenen Apparatur, die stets regelmäßig arbeitete und in der Stunde etwa 300 cm lieferte. Es empfiehlt sich, das den flüssigen Wasserstoff enthaltende Dewargefäß in ein weiteres mit flüssiger Luft gefülltes Gefäß zu stellen. Dann hält sich der flüssige Wasserstoff etwa ebenso lange, wie flüssige Luft in dem gleichen Dewargefäß ohne äußeren Schutz.

Befand sich der Apparat daher einmal in dem Wasserstoffbade, so wurde der flüssige Wasserstoff fast nur infolge der zum Versuch notwendigen elektrischen Heizung verdampft. Um bei der außerordentlich hohen Wärmeleitfähigkeit der Mehrzahl der untersuchten Substanzen und bei der im Vergleich zu hohen Temperaturen geringen Empfindlichkeit des Thermoelementes einen hinreichenden Ausschlag zu erzielen, war die elektrische Energie, die zugeführt werden mußte, nicht gering, so daß bei jeder Versuchsreihe trotz raschen Arbeitens (man beachte die geringe Verdampfungswärme des H_2!) mehrere 100 ccm flüssigen Wasserstoffs verbraucht wurden.

Im übrigen ist zu betonen, daß das Arbeiten mit flüssigem Wasserstoff nicht die geringste Schwierigkeit verursacht; speziell bei den Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Kristallen empfindet man sogar die durch die Größe der Wärmeleitfähigkeit und Kleinheit der spezifischen Wärme bedingte Schnelligkeit der Einstellung als besondere Annehmlichkeit.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 735, 1911.

L. Geiger (Göttingen), Konstitution des Erdinnern, erschlossen aus dem Bodenverrückungsverhältnis der einmal reflektierten zu den direkten Longitudinalwellen. (Vergl. hierzu den gleichlautenden Aufsatz von L. Geiger und B. Gutenberg, diese Zeitschr. **12**, 814, 1911.)

M. Laue (München), Bemerkungen zum Hebelgesetz in der Relativitätstheorie.

Eins der schönsten Ergebnisse der Relativitätstheorie ist wohl der Satz von der Trägheit der Energie; seine allgemeinste Formulierung hat Herr Planck vor 3 Jahren in Köln vorgetragen[1]). Sie behauptet, daß, wo immer eine Energieströmung von der Dichte $\mathfrak{S}$ auftritt, stets mit ihr eine Bewegungsgröße verbunden ist, welche, auf die Volumeneinheit bezogen, den Betrag

$$\mathfrak{g} = \frac{\mathfrak{S}}{c^2} \qquad (1)$$

hat; c ist dabei die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum. Für die Elektrodynamik hat schon 1903 Abraham diese Beziehung aufgestellt und diskutiert[2]); eine Anwendung auf die Mechanik gab Planck in seinem Kölner Vortrag. Ich möchte Ihnen heute eine weitere Folgerung aus diesem Satze vortragen.

Wir gehen dazu aus von einem Vergleiche der relativistischen Mechanik mit der Newtonschen. An der Spitze der letzteren steht der Impulssatz, welcher die Kraft $\mathfrak{K}$ mit dem Impuls $\mathfrak{G}$ eines Körpers in die Beziehung

$$\mathfrak{K} = \frac{d\mathfrak{G}}{dt} \qquad (2)$$

setzt. Von ihm nicht unabhängig, aber doch in vieler Beziehung koordiniert, ist der Flächensatz, daß die Zunahme des Drehimpulses $\mathfrak{L}$ gleich dem auf den Körper ausgeübten Drehmoment $\mathfrak{N}$ ist:

$$\mathfrak{N} = \frac{d\mathfrak{L}}{dt}. \qquad (3)$$

Beide Beziehungen behält die Relativitätstheorie bei. Sogar die Definition des Drehimpulses läßt sich in einer für beide Theorien gültigen Weise angeben. Bedeutet nämlich $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor von einem beliebigen festen Raum-

1) M. Planck, diese Ztschr. **9**, 828, 1908; Verhandl. d. D. phys. Ges. **8**, 728, 1908.
2) M. Abraham, Ann. d. Phys. **10**, 105, 1903.

punkte nach dem materiellen Volumelement dV, so ist

$$\mathfrak{L} = \int [\mathfrak{r}\mathfrak{g}]\, dV. \qquad (4)$$

Der ganze Unterschied zwischen den Theorien liegt in den Aussagen über den Impuls. Nach der Newtonschen Mechanik ist dieser mit der Massendichte μ und der Geschwindigkeit $\mathfrak{q}$ verknüpft durch die Beziehung

$$\mathfrak{g} = \mu \mathfrak{q}, \qquad (5)$$

während in der Relativitätstheorie an deren Stelle der Satz von der Trägheit der Energie (1) tritt.

Nach (5) ist die Impulsdichte stets parallel zur Geschwindigkeit. Für den Energiestrom $\mathfrak{S}$ gilt aber nichts Ähnliches. Denken Sie etwa an einen Treibriemen; die durch seine Spannung vermittelte Energieströmung erfolgt hier entgegen der Geschwindigkeit; oder denken Sie an eine rotierende Welle; sie vermittelt durch ihre Torsion einen Energietransport senkrecht zur Geschwindigkeit der materiellen Teile. Im allgemeinen kann der von den elastischen Spannungen verursachte Leitungsstrom der mechanischen Energie jede beliebige Richtung gegen die Geschwindigkeit haben. Freilich überwiegt ihn weit der Konvektionsstrom der in der Materie ruhenden Energiearten, so daß als eine meist durchaus hinreichende Näherung die Parallelität von Impulsdichte und Geschwindigkeit bestehen bleibt. Dennoch hat es ein Interesse, z. B. für die Theorie des Trouton-Nobelschen Versuchs, die Konsequenzen zu verfolgen, welche diese Abweichung nach sich zieht. Nach (4) ändert sich der Drehimpuls eines gleichförmig und rein translatorisch fortschreitenden Körpers, dessen Gesamtimpuls

$$\int \mathfrak{g}\, dV = \mathfrak{G}$$

ist, pro Zeiteinheit um

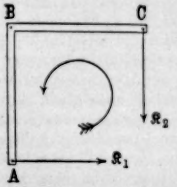
$$\frac{d\mathfrak{L}}{dt} = [\mathfrak{q}\mathfrak{G}]. \qquad (6)$$

Denn der Radiusvektor $\mathfrak{r}$ wächst für jedes Volumenelement dV in der Zeit dt um $\mathfrak{q}dt$. In der Newtonschen Mechanik folgt daraus nach (5)

$$\mathfrak{N} = \int \mu\, dV \cdot [\mathfrak{q}\mathfrak{q}] = 0;$$

zur Aufrechterhaltung einer translatorischen gleichförmigen Bewegung bedarf es keines Drehmomentes. Anders in der Relativitätstheorie: bei einem Körper mit elastischen Spannungen ist im allgemeinen ein Drehmoment dazu erforderlich.

Ein Beispiel mag dies veranschaulichen[1]). In dem nach dem Relativitätsprinzip berechtigten Bezugssystem K^0 ruht ein Winkelhebel ABC mit zwei gleich langen, zueinander senkrechten Armen ($AB = BC = l^0$). In B ist er um eine zu seiner Ebene senkrechte Achse drehbar. In A und C greifen zwei der Größe nach gleiche Kräfte $\mathfrak{K}_1^0$ und $\mathfrak{K}_2^0$ an; $\mathfrak{K}_1^0$ ist parallel zu $\overrightarrow{BC}$, $\mathfrak{K}_2^0$ zu $\overrightarrow{BA}$. Die Drehmomente dieser Kräfte sind $+|\mathfrak{K}_1^0|\, l^0$ und heben sich gegenseitig auf.



Betrachten wir diesen Zustand von einem anderen Bezugssystem K aus, gegen welches K^0 die Geschwindigkeit $\mathfrak{q}$ in der Richtung $\overrightarrow{BC}$ besitzt. Transformiert man die Kräfte auf dies System, so findet man unter Berücksichtigung der Lorentzkontraktion beim Arm BC, daß das Drehmoment keineswegs Null ist, sondern den Wert $l^0 |\mathfrak{K}_1^0| \frac{q^2}{c^2}$ und den in der Figur angegebenen Drehsinn hat. Trotzdem tritt keine Rotation ein, weil diese mit einer Rotation in K^0 identisch wäre, während wir doch wissen, daß, bezogen auf K^0, der Hebel im statischen Gleichgewicht ist. Er bedarf eben dieses Drehmomentes, um sich translatorisch zu bewegen.

Auch läßt sich hier leicht Gleichung (3) bestätigen, indem wir die zur Geschwindigkeit senkrechte Komponente des Impulses $\mathfrak{G}$ und daraus nach (6) die Zunahme des Drehimpulses berechnen. Die Kraft $\mathfrak{K}_1$ leistet nämlich in A pro Zeiteinheit die Arbeit $q\,|\mathfrak{K}_1|$; ein Energiestrom von dieser Stärke tritt daher bei A in den Hebel ein und in B, wo die Drehachse die Kraft $\mathfrak{K}_1 + \mathfrak{K}_2$ auf ihn ausübt, wieder aus. Ihm entspricht nach (1) ein zu $\mathfrak{q}$ senkrechter Impuls vom Betrage

$$|\mathfrak{G}| = \frac{1}{c^2} l^0 q\, |\mathfrak{K}_1^0|. \qquad (7)$$

Die Kraft $\mathfrak{K}_2$ leistet keine Arbeit, und auch der Konvektionsstrom der Energie liefert als zu $\mathfrak{q}$ parallel keinen Anteil an der hier zu berechnenden Impulskomponente. Nach (6) hat somit die Zunahme des Drehimpulses den Betrag

$$q\,|\mathfrak{G}| = \frac{q^2}{c^2} l^0\, |\mathfrak{K}_1^0|$$

und, wie man sich leicht überzeugt, ebenfalls den in der Figur angegebenen Drehsinn. Sie ist daher gleich dem berechneten Drehmoment, wie es Gleichung (3) verlangt.

1) Vgl. hierzu M. Laue, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 13, 513, 1911.

Die zur Geschwindigkeit senkrechte Impulskomponente ist nach Gleichung (7) proportional zu q. Beschleunigen wir den Hebel ohne Änderung seines inneren Zustandes in longitudinaler, d. h. zur Geschwindigkeit paralleler Richtung, so ist ihr Zuwachs

$$\frac{d}{dt}\left|\mathfrak{G}\right| = \frac{1}{c^2} l^0 \left|\mathfrak{K}_1^0\right| \frac{dq}{dt};$$

und nach dem Impulssatz (2) gehört hierzu eine transversale Kraftkomponente von gleichem Betrage. In der Newtonschen Mechanik ist es hingegen gänzlich unmöglich, daß die longitudinale Beschleunigung eine transversale Komponente erfordert. Dabei verschwindet diese Komponente keineswegs im Grenzfall sehr kleiner Geschwindigkeit; sie ist vielmehr von der Geschwindigkeit gänzlich unabhängig, also gilt Newtonsche Mechanik für elastisch gespannte Körper nicht einmal als Näherung für kleine Geschwindigkeiten. Dies ist, wie ich an anderer Stelle gezeigt habe[1]), nur für solche Körper der Fall, welche, ohne von außen Kräfte zu erleiden, in ihrem Ruhsystem im statischen Gleichgewicht sind. Für solche gilt nämlich die Dynamik des Massenpunktes, wie sie von Einstein und Planck entwickelt worden ist und zwar ganz unabhängig von ihrer sonstigen Beschaffenheit.

Zum Schluß möchte ich kurz die Nutzanwendung auf die Theorie des Tronton-Nobelschen Versuches machen. Bei diesem Versuche handelt es sich bekanntlich darum, das Drehmoment nachzuweisen, welches ein gleichförmig und translatorisch bewegter Kondensator nach der übereinstimmenden Aussage aller elektromagnetischen Theorien von seinem elektromagnetischen Feld erfährt. Es ergibt sich experimentell, daß eine Drehung nicht eintritt. Man darf aber hieraus nicht schließen, daß das besagte Drehmoment nicht vorhanden ist. Die materiellen Teile des Kondensators enthalten ja elastische Spannungen und bedürfen daher eines Drehmomentes, um sich ohne Rotation translatorisch zu bewegen. Das vom Feld ausgeübte Drehmoment ist gerade das hierzu erforderliche. — In diesem Sinne entscheidet der Tronton-Nobelsche Versuch für die Dynamik der Relativitätstheorie gegen die Newtonsche Mechanik.

1) M. Laue, Das Relativitätsprinzip. Braunschweig 1911; Ann. d. Phys. **35**, 524, 1911.

Karl Reichert (Wien), Das Fluoreszenzmikroskop.

Seit langem schon war es das Bestreben vieler optischer Konstrukteure, eine Beleuchtungsart für das Mikroskop zu finden, durch welche das Objekt in einen Zustand des Selbstleuchtens versetzt würde. Auf eine solche Weise hoffte man, eine Steigerung des Auflösungsvermögens des Mikroskopes zu erreichen.

In diesem Bestreben taten sich besonders englische Optiker, wie Wenham und Stephenson, um die Mitte des vorigen Jahrhunderts hervor. Das Ergebnis dieser Bemühungen war das bekannte optische Instrument, welches heute unter der Bezeichnung „Spiegelkondensor" eine größere Rolle in der Mikroskopie spielt. Durch Dunkelfeldbeleuchtung wollten diese Optiker ein Leuchten des Präparates in diffusem Licht hervorrufen.

Der Zweck dieser Bemühungen war verfehlt, da man, wie Abbe später auch theoretisch feststellte, auf diese Weise die Grenzen der mikroskopischen Abbildung nicht erweitern konnte.

Erst als man stärkere Lichtquellen anwandte und die Spiegelkondensoren in präziserer Weise ausführte, gelang es, diese Methode der praktischen Optik in anderer Weise nutzbar zu machen, in welcher Beziehung die Werkstätte von C. Reichert-Wien, wie bekannt, als die erste vorangegangen ist.

Ein anderer Weg, der auch nicht zu dem erstrebten Ziele führte, war die Verwendung der Mikroskopobjektive als Kondensoren, beziehungsweise die Einführung des sogenannten achromatischen Kondensors, zu dem Zwecke, in der Einstellungsebene des Mikroskopobjektives ein präzises Abbild der Lichtquelle hervorzurufen.

Ein Selbstleuchten des mikroskopischen Objektes zu erzielen, ist nun verhältnismäßig leicht, wenn man die bekannten Erscheinungen der Fluoreszenz beziehungsweise Phosphoreszenz zu Hilfe nimmt.

Mit Hilfe des neuen Woodschen, von H. Lehmann verbesserten und erst vor die breitere Öffentlichkeit gebrachten Filters für ultraviolettes Licht, welches alles sichtbare Licht zurückhält und nur ultraviolettes Licht bis zu 300 $\mu\mu$ Wellenlänge durchläßt, läßt sich ein Fluoreszenzmikroskop ohne Schwierigkeit konstruieren, während das Phosphoreszenzmikroskop komplizierterer Natur ist. Die Arbeiten zur Fertigstellung des zweitgenannten Instrumentes sind in den Reichertschen Werkstätten noch nicht abgeschlossen.

Bei dem Fluoreszenzmikroskop, das ich Ihnen vorzuführen die Ehre habe, sind einfach die Methoden, nach denen man die Fluo-

reszenz makroskopischer Objekte beobachtete, ins Mikroskopische übertragen. Was zu diesem Zwecke notwendig ist, sind eine Lichtquelle, welche viel ultramikroskopisches Licht aussendet, ein Filter nach Wood, ein mikroskopischer Beleuchtungsapparat aus Quarz und ein Mikroskop mit Quarzkondensor. Die Aufstellung dieser Teile geschieht in der Reihenfolge: Lichtquelle, Beleuchtungslinse aus Quarz, Filter, Mikroskop.

Da das Fluoreszenzlicht dem sichtbaren Strahlenbereiche angehört, so sind Objektive und Okulare des Mikroskopes wie gewöhnlich aus Glas. Das von der Lichtquelle kommende Licht, durch das Filter von den sichtbaren Strahlen befreit und von dem Beleuchtungsapparate aus Quarz auf das Präparat konzentriert, bringt dieses mehr oder minder zum Selbstleuchten.

Würde man aber die gewöhnliche mikroskopische Methode mit voll geöffnetem Kondensor hierbei zur Anwendung bringen, wie dies bereits von A. Köhler und anderen vorgeschlagen wurde, so würden die Strahlen nach Durchsetzung des Präparates ins Objektiv eintreten und die Glaslinsen desselben zur Fluoreszenz bringen. Die Folge wäre, daß das Bild des Präparates wie durch einen blauen Schleier hindurch betrachtet erscheinen würde.

Um das zu verhindern, wendet man die Methode der Dunkelfeldbeleuchtung an.

Ein Quarzspiegelkondensor würde in diesem Falle den Dienst versagen, weil der gewöhnliche Silberbelag das ultraviolette Licht nur in sehr geringem Maße reflektiert. Derzeit werden in meinen Werkstätten mit einem neuen Quarzspiegelkondensor Versuche gemacht, welcher nach einem Vorschlage P. P. v. Weimarns mit Magnalium hinterlegt ist, doch sind die Resultate noch nicht befriedigend.

Dagegen ist die Methode der Abblendung im Immersionskondensor sehr vorteilhaft und auch hierbei verwendet. Der dreiteilige Abbesche Kondensor hat die num. Appertur 1,45 und ist mit einer Sternblende versehen, welche den mittleren Teil des Kondensors bis zu einer Appertur von 1,0 abblendet.

Bei genauer Zentrierung des Beleuchtungsapparates und der Lichtquelle muß das Präparat, in seinem spezifischen Fluoreszenzlicht, leuchtend, hell auf schwarzgrauem Grunde erscheinen.

Wie bekannt, gibt es nur sehr wenige Substanzen, die nicht fluoreszieren; ich nenne nur zwei davon, Porzellan und rote Blutkörperchen. Bei näherer Untersuchung wird sich wohl die Liste der nicht fluoreszierenden Körper erweitern lassen, doch werden die letzteren wegen ihrer geringen Zahl das Anwendungsgebiet des neuen Instrumentes nicht einengen. Die Bedeutung der neuen Anordnung liegt darin, daß sie es ermöglicht, Differenzierungen besonders solcher chemischer Art vorzunehmen, welche mit den bisherigen Mikroskopmethoden nicht oder nur schwer durchführbar sind. Das Fluoreszenzmikroskop dürfte für die Nahrungsmittelchemie zur Feststellung von Verfälschungen und wahrscheinlich auch für die allgemeine Chemie von Bedeutung werden, doch möchte ich über die Anwendungsmöglichkeit vorläufig nicht mehr sagen, teils weil die Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen sind, teils weil ich Berufeneren bei Entscheidung dieser Frage nicht vorgreifen will.

Hervorheben möchte ich noch, daß die zum Fluoreszenzmikroskop notwendige Apparatur verhältnismäßig einfach ist und sich mit geringen Kosten beschaffen läßt, da sie nur eine Ergänzung zu einem eventuell vorhandenen Mikroskop darstellt.

A. L. Bernoulli (Bonn), Die thermo-elektrischen Erscheinungen an Einsteinschen Körpern. (Vergl. hierzu den Aufsatz des Vortragenden in: Berichte d. D. Phys. Gesellschaft **13**, 213, 1911.)

Ch. Mauguin (Paris), Über O. Lehmanns flüssige Kristalle.

O. Lehmann hat die Existenz von Körpern nachgewiesen, welche die auffällige Eigenschaft besitzen, flüssig zu sein wie Flüssigkeiten und dennoch anisotrop wie Kristalle. Solche sind das Paraazoxyanisol zwischen 116 und 134° und das Paraazoxyphenetol zwischen 138° und 168°, welche, obschon so leichtflüssig wie Wasser, doch doppelt so starke Doppelbrechung besitzen wie Kalkspat.

Die Entdeckung dieses neuen Zustandes der Materie war für Physiker und Kristallographen eine große Überraschung. Manche unter ihnen, und zwar keineswegs die weniger hervorragenden, wollten gar nicht daran glauben. Die Überzeugungskraft der Tatsachen nötigt aber jeden Widerspruch aufzugeben. Ich beabsichtige hier einige neue Beobachtungen beizubringen, welche eine volle Bestätigung der früheren Folgerungen von O. Lehmann darstellen.

Diese anisotropen Flüssigkeiten können, eben wegen ihres Flüssigkeitszustandes, in Form sehr verschiedenartiger Gebilde auftreten. Die einfachsten sind die homogenen flüssigen

Kristalle, deren optische Orientierung in ihrer ganzen Ausdehnung einheitlich ist. Diese werde ich zuerst betrachten und sodann zeigen, wie man, ausgehend von ihnen, zu komplizierteren Gebilden gelangt, welche, wie ich nachweisen konnte, eine sehr merkwürdige schraubenförmige Struktur haben.

I. Homogene flüssige Kristalle.

Die homogenen flüssigen Kristalle von Paraazoxyphenetol werden einfach folgendermaßen erhalten: Man bringt die (sehr reine) Substanz zwischen zwei (ebenfalls sehr reinen) Glasplatten zum Schmelzen, bringt dann durch langsame Abkühlung große Tafeln fester Kristalle zur Ausscheidung und erwärmt von neuem. Jede solche feste Tafel verwandelt sich bei 138° in eine homogene doppeltbrechende flüssige Tafel von genau gleichen Umrissen.

Im Polarisationsmikroskop bei parallelem Licht beobachtet, verhalten sich diese flüssigen Tafeln genau wie gewöhnliche feste Kristalltafeln. Zwischen gekreuzten Nicols werden sie in zwei einen rechten Winkel bildenden Stellungen vollkommen dunkel. Bei Beobachtung mit einem Nicol zeigen sie intensiven Dichroismus, insofern sie je nach der Richtung der Schwingungen weiß oder gelb erscheinen.

Bei 168° verwandelt sich die doppeltbrechende Flüssigkeit in die isotrope Schmelze. Die beiden Phasen sind durch eine scharfe Grenze geschieden, welche man nach Belieben im einen oder anderen Sinne sich verschieben lassen kann, indem man die Art der Erwärmung ändert, denn sie stellt in jedem Moment die Isotherme 168° in dem Präparat dar. Die Umwandlung gleicht durchaus der reversiblen Schmelzung eines kristallisierten Körpers. Über 168° erscheint zwischen gekreuzten Nicols das ganze Präparat dunkel. Läßt man abkühlen, so erscheint die doppeltbrechende Flüssigkeit von neuem, und zwar reproduziert sie — höchst merkwürdigerweise — alle früher vorhandenen Tafeln mit allen Einzelheiten mit genau denselben Grenzen und denselben Auslöschungen, überhaupt derselben Struktur.

O. Lehmann gibt von diesen Erscheinungen, die er zuerst beobachtet hat, folgende Erklärung: Jeder schmelzende feste Kristall hinterläßt auf Objektträger und Deckglas je eine dünne Schicht gleich orientierter Moleküle, welche selbst nach dem Übergang in die isotrope Schmelze erhalten bleibt, falls die Erhitzung nicht zu weit getrieben wurde. Diese dünnen kristallinischen Schichten bewirken die Orientierung der Moleküle in den angrenzenden flüssig-kristallinischen Tafeln. Das Muster der Felderteilung der Tafeln ist nur eine Reproduktion des Musters der Felderteilung der genannten Häutchen. Alle meine Beobachtungen bestätigen vollkommen diese Auffassung. Besonders der folgende Versuch scheint mir als zwingender Beweis:

Man klebt einen schmalen Papierstreifen an einen Deckglasrand. Nach dem Schmelzen und der Bildung der doppeltbrechenden flüssigen Tafeln hebt man das Deckglas, so daß es sich um das improvisierte Scharnier dreht. Die Flüssigkeit häuft sich dann an dem Papierstreifen an; auf den Glasflächen sieht man keine Spur mehr, natürlich auch keine Doppelbrechung. Senkt man nun das Deckglas wieder, so daß die Flüssigkeit ihre frühere Stelle wieder einnimmt, so bilden sich alle früher vorhandenen Felder (Tafeln) von neuem mit genau denselben Grenzen und denselben Auslöschungen. Ich sehe keine Möglichkeit, dieses Faktum anders zu erklären, als durch die Annahme von Oberflächenschichten (Häutchen), welche auf dem Glas auch nach der Entfernung der Flüssigkeit sich erhalten haben.

Von Wichtigkeit schien mir, das Studium der flüssig-kristallinischen Tafeln noch zu vervollständigen durch Beobachtungen im konvergenten Licht, welche den großen Vorteil haben, gleichzeitig die optischen Eigenschaften des Mediums nach allen Richtungen erkennen zu lassen und so zu ermöglichen, zu gleicher Zeit seine Homogenität und seine Anisotropie zu prüfen. Bei Anwendung von monochromatischem Licht erhält man Interferenzstreifen von einer Vollkommenheit, welche in keiner Weise zurücksteht gegen die der isochromatischen Figuren irgendeines festen Kristalls. Die Streifen sind identisch mit denjenigen, welche Platten, die in verschiedener Richtung aus einem positiv-einachsigen Kristall geschnitten sind, zeigen würden. Einzelne Präparate zeigen hauptsächlich Tafeln parallel zur Achse, andere solche schief zur Achse. Selten findet man Tafeln, deren Achse senkrecht steht.

Die Zahl der Interferenzstreifen wächst regelmäßig mit zunehmender Dicke des Präparats, derart, daß man nur einen oder zwei Streifen beobachtet bei einer Schichtdicke von der Ordnung eines Hundertstel Millimeters. Bei einer zur Achse parallelen Schicht von etwa 0,15 mm Dicke konnte ich 12 Systeme konjugierter Hyperbeln zählen.

Man kann übrigens während der Beobachtung die Dicke des Präparats beliebig ändern, indem man das Deckglas langsam hebt oder senkt. Trotz der Bewegung, die hierdurch in der Flüssigkeit hervorgebracht wird, bleiben dabei die Streifen sehr scharf. Sie verschieben sich ganz regelmäßig im einen

oder anderen Sinne, wie beim Verschieben der Keile eines Babinetschen Kompensators. Die Zahl der in das Gesichtsfeld fallenden nimmt entsprechend zu oder ab.

Besonders lehrreich ist der Versuch im Fall einer zur Achse parallelen Platte. Man sieht die Streifen, welche hier Hyperbelarme sind, in einer gewissen Richtung sich nähern, sich zu einem schwarzen Kreuz vereinigen und dann in der dazu senkrechten Richtung voneinander entfernen. Indem man die Zahl der Streifen, welche die Mitte des Gesichtsfeldes passieren, ermittelt, kann man die Phasendifferenz der beiden Komponenten der Strahlung, welche durch eine bekannte Vergrößerung der Schichtdicke hervorgebracht wird, messen und damit auch die Doppeltbrechung der Flüssigkeit. Ich konnte so 30 Streifen ($\lambda = 0{,}589\ \mu$) durch die Mitte wandern lassen durch eine Vergrößerung der Dicke um 48 μ. Daraus ergibt sich für die Doppeltbrechung der sehr hohe Wert 0,37 in Übereinstimmung mit dem (0,33), welchen O. Lehmann auf andere Weise bestimmt hat.

Dieser Versuch ist fundamental. Er beweist unanfechtbar, daß die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse doppeltbrechend ist, daß sich die regelmäßige Orientierung der Moleküle auf die ganze Dicke erstreckt. Er bringt auch die außerordentlich merkwürdige Tatsache zur Anschauung, daß die regelmäßige Struktur der Flüssigkeit selbst während des Strömens bestehen bleibt. Die den Glasflächen haftenden orientierenden Häutchen wirken auf die hin und her strömenden Flüssigkeitsteilchen mit solcher Schnelligkeit, daß die einheitliche homogene Struktur der Flüssigkeit in keiner Weise beeinflußt wird. Zweifellos gehört diese Erscheinung zu den merkwürdigsten der ganzen Molekularphysik.

Die homogenen flüssig-kristallinischen Schichten des Paraazoxyphenetols, die wir betrachtet haben, besitzen immer nur geringe Ausdehnung (Durchmesser wenige Millimeter), können also nur mittels des Mikroskops studiert werden. Wünschenswert erschien deshalb, homogene Schichten von größerer Ausdehnung zu erhalten. Tatsächlich gelang es mir, wenigstens solche, welche von O. Lehmann als „pseudoisotrop" bezeichnet werden, zu realisieren bei Paraazoxyanisol. Schmilzt man genannte Substanz zwischen zwei ohne besondere Vorsicht gereinigten Glasplatten, so zeigt sie mehr oder weniger regellose Aggregatpolarisation. Reinigt man aber die Platten gründlich durch langes Erhitzen in Schwefelsäure und durch Waschen mit destilliertem Wasser und Äther, so nimmt die Flüssigkeit in ihrer ganzen Ausdehnung einheitliche Orientierung an. Sie verhält sich nun wie eine senkrecht zur Achse geschliffene Kalkspatplatte, welche in parallelem Licht isotrop erscheint, in konvergentem aber das bekannte farbige Ringsystem, durchzogen von schwarzem Kreuz, zeigt. Augenscheinlich kommen hier nicht an dem Glas haftende Häutchen für die Orientierung in Betracht, vielmehr werden die Moleküle der Flüssigkeit durch das Glas selbst gerichtet. Man kann solche flüssig-kristallinische Schichten mit senkrechter Achse von beliebiger Ausdehnung erhalten, doch nur von geringer Dicke. Steigt letztere über 0,2 mm, so ist die Wirkung des Glases zur Orientierung nicht ausreichend.

Nichtsdestoweniger kann man nach Wunsch Schichten von beliebigen Dimensionen mit einheitlicher optischer Orientierung sowohl senkrecht wie parallel zur Achse erhalten, indem man das Präparat in ein elektromagnetisches Feld bringt. Die optische Achse stellt sich hier immer parallel den Kraftlinien ein. Ein Feld von 5000 Einheiten ist ausreichend.

Die optischen Erscheinungen bei derart hergestellten Schichten sind von großer Schönheit. Bei Analyse einer dicken Schicht parallel zur Achse zwischen gekreuzten Nicols in weißem Licht mittels eines Prismas von Hilger erhielt ich ein Spektrum mit etwa 100 Streifen in dem sichtbaren Gebiet, ebenso tadellos, wie bei den reinsten festen Kristallen.

Ich schließe damit die Beschreibung der homogenen Gebilde. Deren Eigenschaften werden am besten zusammengefaßt durch die von O. Lehmann in glücklicher Weise gewählte Ausdrucksweise: Es sind wirkliche flüssige Kristalle. Nunmehr wende ich mich zur Betrachtung der Gebilde mit Schraubenstruktur.

II. Gebilde mit Schraubenstruktur.

Die Orientierung der flüssig-kristallinischen Schichten von Paraazoxyphenetol wird, wie ich im vorigen gezeigt habe, hervorgerufen durch dünne, am Glase adhärierende Häutchen, welche die festen Kristalle beim Schmelzen hinterlassen haben. Die beiden, vom gleichen festen Kristall herrührenden übereinander liegenden Häutchen von gleichem Umriß und gleicher Orientierung wirken natürlich übereinstimmend auf die zwischenliegende Flüssigkeitsschicht, was für vollkommene Homogenität der letzteren nötig ist. Hindert man diese Übereinstimmung der Wirkung, indem man das Deckglas gegen den Objektträger dreht oder es so verschiebt, daß Häutchen, welche verschieden orientierten Kristallen entsprechen, übereinander kommen, so ändert sich der Charakter der Schichten ganz so, wie die Theorie vorherrschen läßt. Solche zwischen Häutchen von verschiedener

Orientierung liegenden Flüssigkeitsschichten löschen nämlich nicht mehr zwischen gekreuzten Nicols aus, welches auch ihre Lage sein mag. Hierdurch unterscheiden sie sich sehr auffällig von den ursprünglichen und anderen homogenen Schichten.

Um ihre optischen Eigenschaften bequem beschreiben zu können, nehme ich an, man habe vor Verschiebung des Deckglases die Auslöschungsrichtungen der beiden Häutchen oben und unten bestimmt. Von diesen beiden Richtungen nenne ich diejenige stärkster Absorption die erste Hauptrichtung, die andere, der geringsten Absorption entsprechende, die zweite Hauptrichtung. Dies angenommen, sind die Veränderungen, welche ein die Glasplatten und die zwischen den nicht übereinstimmenden Häutchen liegende Flüssigkeitsschicht normal durchdringender weißer Lichtstrahl erleidet, die folgenden:

1. Ist die einfallende Schwingung geradlinig und parallel der ersten Hauptrichtung des Häutchens, welches das Licht beim Eintritt durchdringt, so ist die austretende Schwingung ebenfalls geradlinig und parallel der ersten Hauptrichtung des Häutchens an der Austrittsstelle. Das austretende Licht zeigt gelbe Farbe von um so größerer Sättigung, je dicker die durchstrahlte Schicht ist.

2. Ist die eintretende geradlinige Schwingung nach der zweiten Hauptrichtung des Häutchens orientiert, so sind die Verhältnisse ähnlich, die austretende Schwingung ist parallel der zweiten Hauptrichtung des Häutchens am Austritt, doch bleibt in diesem Falle das Licht weiß.

3. Eine Schwingung von beliebigem Azimut zerfällt beim Eintritt in die Flüssigkeit in zwei Schwingungen, welche sich, wie die vorigen verhalten. Da sich dieselben mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen, ist die austretende Strahlung im allgemeinen elliptisch polarisiert.

Man kann diese Eigentümlichkeiten auch anders beschreiben. Sei α der Winkel der gleichartigen Hauptrichtungen der beiden übereinander liegenden Häutchen. Zwischen zwei um den Winkel $90^0 + \alpha$ gegeneinander verdrehten Nicols verhält sich dann die von den Häutchen begrenzte Flüssigkeitsschicht genau wie eine homogene doppeltbrechende Lamelle zwischen Nicols, die unter 90^0 gekreuzt sind. Sowohl im weißen wie im monochromatischen Licht löscht sie viermal bei jeder Drehung des Objekttisches aus. Sind die Häutchen um 90^0 gegeneinander verdreht, so erfolgt die Auslöschung bei parallelen Nicols.

Der bei Benutzung eines einzigen Nicols sich darbietende Dichroismus zeigt eine bemerkenswerte Besonderheit, welche sich hieraus ergibt. Die Färbung jeder flüssig-kristallinischen Tafel (mehr oder weniger tiefes Gelb) ist bestimmt durch die relative Orientierung des Nicols gegen das Häutchen, welches ihm zunächst liegt. Das auf der abgewandten Seite des Präparates befindliche Häutchen hat keinen Einfluß. Arbeitet man also allein mit dem Polarisator, so nimmt man die Felder der an dem Deckglas adhärierenden Häutchen nicht wahr. Umgekehrt läßt der Analysator allein die Felder der an dem Objektträger haftenden Häutchen nicht erkennen. Es kann sein, daß die unteren und oberen Felder ganz verschiedenartig sind; dann gewährt also das Präparat einen ganz verschiedenen Anblick, je nachdem man mit Polarisator oder mit Analysator beobachtet.

Am besten überzeugt man sich von diesem Verhalten, indem man bei einer ausgedehnten homogenen flüssig-kristallinischen Schicht das Deckglas eine vollständige Umdrehung machen läßt, während der Objektträger fest bleibt.

Kurz kann man also sagen: 1. Für jede homogene flüssig-kristallinische Schicht gibt es zwei ausgezeichnete geradlinige Schwingungen, welche, die Schicht durchdringend, wohl geradlinig bleiben, aber ihre Richtung um den gleichen Winkel ändern, um welchen die die Schicht begrenzenden Häutchen gegeneinander verdreht sind; 2. diese Schwingungen, welche unter Drehung ihrer Polarisationsebene fortschreiten, haben in jedem Moment die Richtungen der größten und kleinsten Absorption.

Die letztere Tatsache führt natürlich zu der Vorstellung, die Orientierung der Flüssigkeitsteilchen selbst ändere sich stetig von der unteren Grenzfläche der Schicht bis zur oberen, die Struktur sei also eine schraubenförmige, deren Drehung bestimmt ist durch die Verdrehung der beiden Häutchen gegeneinander. In erster Annäherung kann man somit ein derartiges Gebilde einer Übereinanderschichtung sehr dünner, doppeltbrechender und dichroitischer Kristall-Lamellen vergleichen, deren Orientierung in gleichem Sinne und gleichmäßig fortschreitend mit der Höhe sich ändert.

Die Rechnung ergibt, daß eine solche schraubenförmige Übereinanderschichtung von Kristallblättchen tatsächlich die optischen Eigenschaften zeigen muß, die man bei Paraazoxyphenetol beobachtet, vorausgesetzt, daß das Produkt $(n - n')p$ (Doppeltbrechung der Lamellen und Schritt der schraubenförmigen Verdrehung) groß ist gegenüber der Länge der Lichtwellen.

Zu gleichem Ergebnisse führt übrigens auch die elektromagnetische Lichttheorie über die Fortpflanzung des Lichtes in einem stetig schraubenförmig verdrehten doppeltbrechenden Medium. Voraussichtlich wird sich die Theorie

auch experimentell prüfen lassen durch Herstellung schraubenförmiger Gebilde dieser Art aus festen Kristallen, welche hinreichend plastisch sind, um eine Verdrehung um einen beträchtlichen Winkel zuzulassen.

Beobachtet man die Schichten mit schraubenförmig verdrehter Struktur in konvergentem, monochromatischem Licht, so zeigen sie Interferenzstreifen von großer Vollkommenheit, welche sich natürlich mit der Orientierung der Häutchen, welche die Struktur der Flüssigkeit bestimmen, ändern. Das Studium derselben ist von besonderem Interesse bei Schichten, die ursprünglich homogene Schichten parallel der Achse waren. In diesem Falle kann man nämlich die Form der Interferenzstreifen vorausberechnen, indem man das Gebilde sich ersetzt denkt durch eine schraubenförmige Übereinanderschichtung von Kristall-Lamellen parallel der Achse. Versuch und Rechnung zeigen sich dabei in vollkommener Übereinstimmung, ein Beweis für die Richtigkeit der Voraussetzungen.

So also vereinigen sich alle Beobachtungen, solche bei homogenen und bei schraubenförmig verdrehten Schichten, solche in parallelem und in konvergentem Licht, um die Existenz vollkommen regelmäßiger Strukturen in Flüssigkeiten von außerordentlicher Beweglichkeit mit aller Bestimmtheit zu beweisen, entgegen der Meinung derjenigen, die ein solches Faktum als paradox geleugnet haben. Es ist sichergestellt, daß Flüssigkeiten eine innere Struktur besitzen können, die ihnen alle optischen Eigenschaften einfacher oder zusammengesetzter fester Kristalle verleiht. Immerhin bergen die Erscheinungen noch manches Geheimnis wegen unserer Unkenntnis der Natur der kleinsten Teilchen, aus welchen sich die neuen Substanzen zusammensetzen, und der Kräfte und Kräftepaare, die sie in gleiche Richtung bringen. Hier bietet sich ein fruchtbares Feld für weitere Untersuchungen, welche in gleicher Weise der Physik wie der Kristallographie eine reiche Ernte wertvoller Ergebnisse versprechen.

Diskussion.

Lehmann: Ich möchte nur zum Ausdruck bringen, daß wir Herrn Mauguin zum großen Danke verpflichtet sind, dafür, daß er in so ausgezeichneter, ich möchte sagen, geradezu glänzender Weise diese Untersuchungen über die flüssigen Kristalle mit den feinsten Mitteln der modernen Kristallographie im kristallographischen Laboratorium der Sorbonne in Paris ausgeführt hat. Wir schulden ihm noch um so größeren Dank dafür, daß er die Mühe der Reise nicht gescheut hat, um uns hier die Resultate seiner Untersuchungen vorzutragen. Diese Versuche über flüssige Kristalle sind sehr schwieriger Natur. Ein Beweis dafür ist, daß es bisher in den meisten kristallographischen Laboratorien nicht gelungen ist, sie zu wiederholen. Es sind eigentlich nur zwei kristallographische Laboratorien, in denen die Arbeiten ausgeführt worden sind. Das erste ist das der Bergakademie in St. Etienne, wo der Kristallograph, Herr Friedel, die Versuche angestellt hat, und das zweite ist eben das kristallographische Laboratorium der Sorbonne, wo Herr Mauguin gearbeitet hat. Herr Friedel ist zu einem entgegengesetzten Resultat gekommen, er kam zu dem Resultat, es gebe überhaupt keine flüssigen Kristalle. Diese Meinung hat er auch mehrfach in seinen Veröffentlichungen ausgesprochen. Es ist nun sehr erfreulich, daß Herr Mauguin die Einwände gegen die Existenz der flüssigen Kristalle sämtlich widerlegt hat, und zwar in einer so glänzenden Weise, daß Herr Friedel mir selbst geschrieben hat, er sei dadurch von seiner früheren Ansicht bekehrt. Er hat das, wie mir Herr Mauguin mitteilte, neuerdings auch in einer im Druck befindlichen Arbeit veröffentlicht und stimmt nun mir und Herrn Mauguin völlig bei.

August Hagenbach (Basel), Über die verschiedenen Formen des Kupfer- und Eisenbogens.

Vor Jahresfrist haben H. Veillon und ich[1]) gezeigt, daß der Gleichstrombogen zwischen Kupferelektroden im luftverdünnten Raum in 6 (bzw. 7) Formen existieren kann und daß sogar bei passend gewählten Bedingungen (Stromstärke ca. 5 Ampere und Druck 100 mm) alle Formen tatsächlich auch abwechselnd nebeneinander auftreten ohne äußeres Zutun. Von allen Stadien, mit Ausnahme einer (2a), konnten wir die elektrischen Verhältnisse in Form von Charakteristiken wiedergeben. Als Erklärung für diese Mannigfaltigkeit wurde angenommen, daß drei besondere Anodengefälle möglich seien und zwei davon unabhängige Kathodengefälle. Durch deren Kombination gibt es eben 6 Bogenformen.

Form 1, 2 und 3 entsprechen den 3 Anodengefällen bei normalem Kathodenfall des Bogens, 1a, 2a und 3a nannte ich die dazugehörigen Zischformen, weil dabei an der Kathode Kupferoxyd statt Kupfer verdampft, wobei ein geringeres Potentialgefälle sich einstellt. Die Bezeichnung „Zischform" ist aus Analogie zum zischenden Kohlebogen gewählt, der ja bekanntlich durch Oxydation der Anode erklärt wird.

1) Diese Zeitschr. 11, 833, 1910.

Von den Zischformen hatten wir 2a nicht gemessen in Luft. In Stickstoff ist mit oxydierten Elektroden auch dieses Stadium relativ leicht zu erhalten. Ich gebe in Fig. 1 der Vollständigkeit halber eine Messung, die mit großer

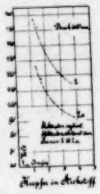


Fig. 1.

Anode von 4,8 cm und einer Kathode von 1,4 cm Durchmesser in Stickstoff von 600 mm Druck ausgeführt wurde.

Damit ist nun aber die Frage nach der Entstehungsursache der verschiedenen Formen nicht gelöst und ich habe deshalb zunächst nach den Bedingungen gesucht, unter denen einzelne Formen ihre Existenz verlieren.

Interessant und neu ist vor allem die Form 2, bei der nicht wie bei 1 an der Anode normales ausgebreitetes Glimmlicht vorhanden ist, sondern wobei der Bogen zwar mit einer Art Glimmlicht, aber punktförmig ansetzt. Diese Form erscheint besonders gut in Stickstoff, was durch folgende Messungen erläutert wird. Bei ganz rein polierten Elektroden, von denen die Anode einen Durchmesser von 4,8 cm und die Kathode von 1,4 cm besaß, und in reiner und trockener Stickstoffüllung ausgeführt wurden, fand ich folgende Resultate:

Fig. 2 zeigt die Charakteristiken, aufgenommen zwischen 2 Elektroden aus Kupfer, Anode 4,8 cm, Kathode 1,4 cm dick; Anode stets unten.

Von einer Atmosphäre abwärts bis zu 1 cm Druck konnte nur 1 und 2 beobachtet werden. Bei hohem Druck liegen die beiden (V-, i-) Kurven ganz nahe zusammen, aber auch hier geht die eine Form in die andere sprungweise über, was man am Voltmeter und am Aussehen

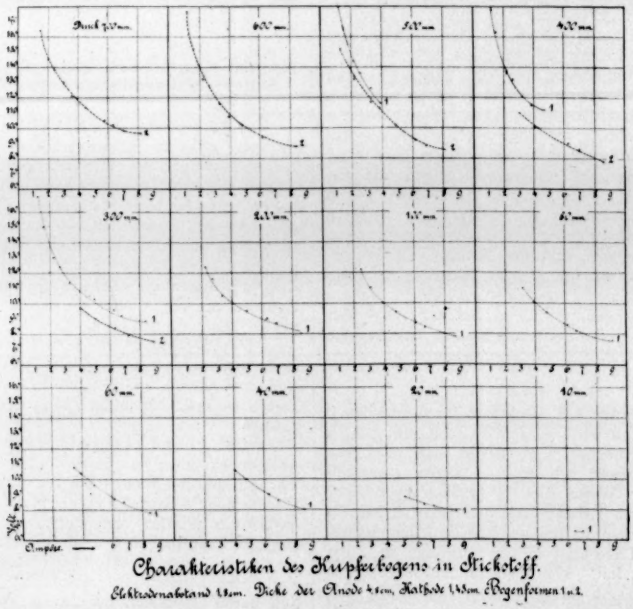


Fig. 2.

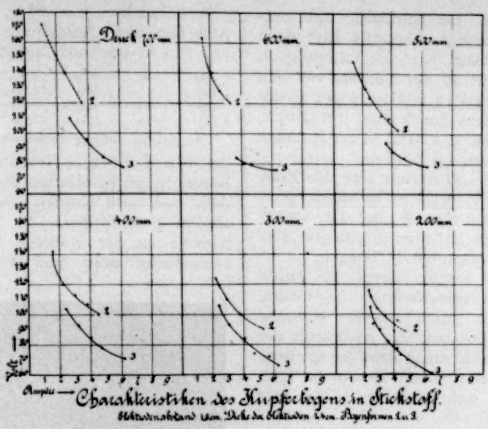


Fig. 3.

des Bogens leicht beobachten kann. Auch bei 760 mm habe ich mich häufig davon überzeugt.

Mit abnehmendem Druck rücken die beiden Kurven mehr auseinander, und zugleich wird 1 immer häufiger. Von 200 mm Druck an beherrscht 1 allein das Feld.

Unter diesen Umständen aber kommt der gewöhnliche Bogen bis zu 9 Ampere überhaupt nicht zustande, zugleich fehlen auch alle Zischformen.

Nun habe ich im Kessel die Elektroden ersetzt durch zwei von 1,4 cm Dicke, die aber schon zu Messungen in Luft gedient hatten und dadurch auf der Oberfläche oxydiert waren. Den uns interessierenden Teil der Resultate finden wir in den Kurven in Fig. 3.

Die gewöhnliche Bogenform (3) kommt jetzt bei jedem Druck bevorzugt vor. Zu bemerken ist aber auch, daß die Zischformen erscheinen, wobei also von der Kathode aus eine Aureole von Kupferoxyd ausgeht. Auch die Form 1 tritt gelegentlich auf. Auffallend ist aber, daß vor allem jetzt die Form 3 die stabilste ist und daß die Punkte der Kurve für 2 nur mit Mühe zu erhalten waren. Damit aber 3 entstehen kann, muß auch an der Anode Kupfer zum Verdampfen kommen, und dieser Prozeß wird offenbar eingeleitet durch die Gegenwart von Oxydpartikeln an der Oberfläche der Anode. Man kann sich das vielleicht so vorstellen, daß der Anodenfall momentan etwas heruntergesetzt wird und daß dadurch die Stromstärke steigt und dabei die Anode, also das Kupfer, zum Verdampfen kommt. Meines Erachtens kann das an der Anode vorhandene Oxyd die Entladungsform höchstens einleiten. Ich habe mich später davon überzeugt, daß die allergeringsten Spuren von Oxydation dazu genügen.

Damit stimmt überein, daß Malcolm[1]) bis zu Stromstärken von 2,5 Ampere in Wasserstoff zwischen Metallelektroden den eigentlichen Bogen auch nicht erhalten konnte. Fabry und Buisson[2]) schreiben der Oxydation der Kathode — der Zustand der Anode ist nach ihnen gleichgültig — die Stabilität des Bogens zu. Auch meine früheren Beobachtungen über Unbeständigkeit des Bogens in Leuchtgas stim-

1) H. Th. Simon u. H. W. Malcolm, diese Ztschr. **8**, 471, 1907.

2) Ch. Fabry u. H. Buisson, Journ. phys. (4) **9**, 929, 1910. In dieser Arbeit sind eine ganze Reihe von Beobachtungen gemacht, welche in unserer zitierten Abhandlung niedergelegt sind. Unsere Arbeit ist zwar beiden Herren zugeschickt, aber von ihnen nicht erwähnt worden. Das Hauptresultat aber der 6 verschiedenen Entladungsformen ist ihnen entgangen, sie finden nur, was längst bekannt war, den Bogen und den Glimmbogen, Form 3 und 1 nach unserer Bezeichnung. Ferner möchte ich anführen, daß in meiner früheren Arbeit über spektroskopische Untersuchungen des Bogens unter vermindertem Druck (diese Ztschr. **10**, 649, 1909) auf S. 553 steht: „Ferner war auffallend, daß in der starken Bande 3158,3 die zweite und dritte Kante 3134,9 und 3115,7 sehr geschwächt erscheinen, manchmal sogar fehlten, während sie im Geißlerrohr fast ebenso stark waren wie die erste.“ Die Herren Fabry und Buisson schreiben l. c., S. 959, Anmerkung: Hagenbach qui . . . ., ne signale pas les particularités relatives à la décroissance des intensités dans une bande, ni à l'intensité des differentes têtes. Der strittige Punkt wegen der Intensitätsverhältnisse in den Stickstofftripletts wird durch weitere spektroskopische Aufnahmen entschieden werden müssen.

men damit überein. Ob prinzipiell eine oxydierte Kathode genügt, bezweifle ich, denn wenn 2 in 3 umschlägt, hat eine Änderung an der Anode und nicht an der Kathode vor sich zu gehen. Die Formen 1a und 2a, wobei an der Kathode ausschließlich Kupferoxyd verdampft, sprechen dagegen, daß das Oxyd an der Kathode die gewöhnliche Form (3) auslöst.

Ganz aufgeklärt scheint mir aber die Rolle des Oxyds doch nicht, denn es ist schwierig zu erklären, warum eine Vermehrung der Stromstärke bis 9 Ampere nicht auch genügen soll, die Anode zum Verdampfen zu bringen.

Form 1 und 2 werden durch die große Elektrode, also Wärmeableitung, begünstigt. Sind die Elektroden durch längeres Brennen sehr heiß und zugleich oxydiert, so kommt die Form 2 überhaupt nicht mehr zustande, sondern nur noch 3, und bei geringem Drucke 1. Ließ man die Elektroden sich abkühlen, so trat stets wieder 2 auf.

Da ich die verschiedenen Bogenformen nicht in natura zeigen kann, habe ich versucht, die verschiedenen Stadien mit Autochromplatten aufzunehmen. Die Schwierigkeit, naturgetreue Bilder zu erhalten, liegt darin, daß die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Teile des Bogens sehr ungleich sind und eine Expositionszeit nie für alle Teile paßt.

Die Expositionszeit war eine bis zwei Sekunden. Folgende Aufnahmen[1]) konnte ich zeigen:

In Luft

	Form	Volt	Ampere	Druck mm	Bogenlänge mm
1)	1	80	3,0	200	12
2)	1	98	2,6	80	12
3)	1	88	4,0	50	12 *)
4)	1a	80	4,1	50	12 *)

*) gleicher äußerer Widerstand.

Diese 4 Aufnahmen zeigen das Glimmlicht an der Anode; bei 200 mm relativ schmal nicht die ganze Elektrode bedeckend; bei 80 mm breiter und bei 50 mm in einzelne Punkte aufgelöst. Bei 4) erkennt man die rotgelbe Färbung der Aureole, welche durch den ganzen Bogen geht.

In Stickstoff Anode 4,8, Kathode 1,4 cm dick

5)	1	112	3,15	100	23
6)	1	88	6,2	100	23
7)	1	64	6,6	12	14*)

*) gewöhnliche Photographie.

Diese letzte in Fig. 4 reproduzierte Aufnahme zeigt die punktförmige Auflösung des Glimmlichts sehr deutlich, ebenso die nächsten Autochromaufnahmen ohne Gelbscheibe.

1) Ich gebe hier, obschon die Autochromaufnahmen nicht reproduziert werden können, die Angaben, weil diese die günstigsten Bedingungen für eine event. Wiederholung darstellen.

VI 8)	1	68	6,5	16	14

Alle folgenden Aufnahmen sind beim Druck 760 mm in Stickstoff aufgenommen

9)	2	134	2,12	760	22
10)	2	166	1,25	760	19 *)
11)	2a	124	1,45	760	19 *)
12)	2a	80	4,2	760	19

*) gleicher äußerer Widerstand.

Bei den Formen 2 leuchtet fast der ganze Bogen in Stickstoffarbe, nur an der Kathode sieht man noch Kupfer. Der Anodenansatz ist absolut punktförmig. In 2a bildet sich die Aureole an der Kathode und wird je nach Stromstärke mehr oder weniger weit heraus-

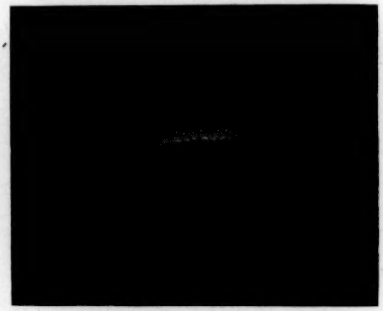


Fig. 4.

geworfen und verdrängt den Stickstoff. Inwieweit neben dem Kupferoxyd noch Kupfer verdampft, oder wie stark etwa die Dissoziation des Kupferoxyds ist, läßt sich natürlich nicht entscheiden. Das Spektrum zeigt das Kupferlinien- und das Oxydbandenspektrum.

IX	13)	3	88	5,9	760	22 *)
	14)	3a	72	0,3	760	22 *)

*) gleicher äußerer Widerstand.

In 13 sieht man sehr deutlich die dunkle Partie in der Nähe der Kathode, ebenso wie die hellen Ansätze an den Elektroden, welche die Funkenlinien neben den Bogenlinien enthalten.

Bei allen Messungen und allen photographischen Aufnahmen war die Kathode oben.

Sondenmessungen.

Die Elektrodenspannung besteht aus Anodenfall, Kathodenfall und Gefälle im Bogen. Um diese einzelnen Werte getrennt zu erhalten, und also die elektrischen Verhältnisse völlig aufzuklären, muß man Sondenmessungen anstellen. Herr Emil Banderet hat auf meine Veranlassung hin zahlreiche Messungen ausgeführt

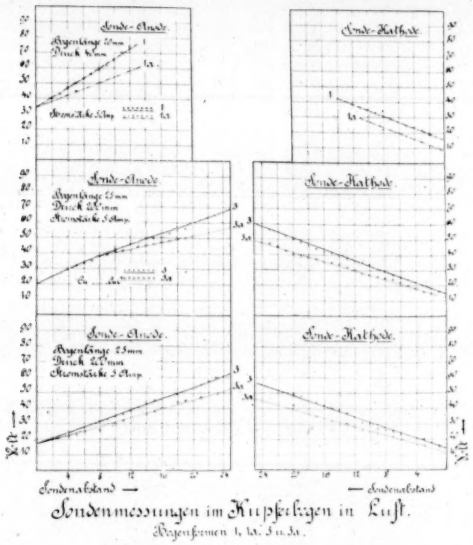


Fig. 5.

und unsere Theorie über die 6 Bogenformen vollauf bestätigt.

Eine Sonde von 1 mm aus Kohle wurde in den Bogen gebracht, und bald mit der Anode, bald mit der Kathode durch ein Voltmeter von hohem Widerstand verbunden. Sie brannte zu einer feinen Spitze zu und wurde immer so nachgeschoben, daß die Spitze im Bogen war. Man verschob sie von einer Elektrode nach der anderen und machte von Millimeter zu Millimeter eine Ablesung. Die Messungen wurden über die verschiedenen Bogenformen des Kupfers und Eisens in Luft und in Stickstoff ausgedehnt. Hier in Fig. 5 einige Resultate des Kupferbogens in Luft in graphischer Darstellung. Die detaillierte Arbeit wird an anderer Stelle (Dissertation) veröffentlicht werden.

Anoden- und Kathodenfall können nicht direkt bestimmt werden, weil die Sonde in unmittelbarer Nähe der Elektroden beträchtliche Störungen verursacht. Es wurden deshalb alle Messungen, welche in den verschiedenen Entfernungen von der Anode gefunden wurden, graphisch aufgetragen. Diese Werte liegen fast immer annäherungsweise auf einer Geraden und durch Verlängerung derselben bis zum Schnitt mit der Achse erhält man den Anoden- bzw. Kathodenfall. In Wirklichkeit gehen Anoden- und Kathodengefälle über eine gewisse Strecke.

In der Fig. 5 finden wir links die Messungen gegen die Anode, rechts gegen die Kathode. Nebeneinander liegende Kurven beziehen sich auf dieselben Verhältnisse.

Die Kurven zeigen deutlich, daß in den Zischformen Anodenfall identisch ist wie bei den gewöhnlichen Formen, daß aber an der Kathode erstere einen kleineren Kathodenfall aufweisen.

Die beiden Messungen mit 3 und 3a unterscheiden sich dadurch, daß im zweiten Fall die Kathode bis an den Rand mit einer Quarzröhre umschlossen war. Man sieht genau, wieweit das Kupferoxyd in den Bogen hineingeworfen wird, denn an dieser Stelle müssen die beiden Kurven von 3 und 3a zusammen kommen. Im ersten Fall (Mitte) bis 7 mm vor der Anode, im zweiten (unten) bis an die Anode selbst.

Das Resultat bestätigt also vollkommen unsere Annahme, daß die a-Formen auf Verminderung des Kathodenfalls beruhen, weil der Bogen nicht an einer Kupfer-, sondern an einer Kupferoxydkathode ansetzt.

Die Form 2a in Luft konnte bis jetzt noch nicht gemessen werden, die Schwierigkeit liegt darin, daß die Sonde die wenig stabile Form

zum Umschlagen bringt. Wahrscheinlich wird es aber in Stickstoff mit oxydierten Elektroden gelingen. Ohne weiteres erkennt man aber, daß der Anodenfall beim Glimmbogen (1) größer ist wie beim gewöhnlichen Bogen (3).

Die Sondenmessungen sind auch auf den Eisenbogen ausgedehnt worden, der fast dieselben Verhältnisse zeigt wie der Kupferbogen. Wir sehen in der Fig. 6 links die Potentialdifferenzen

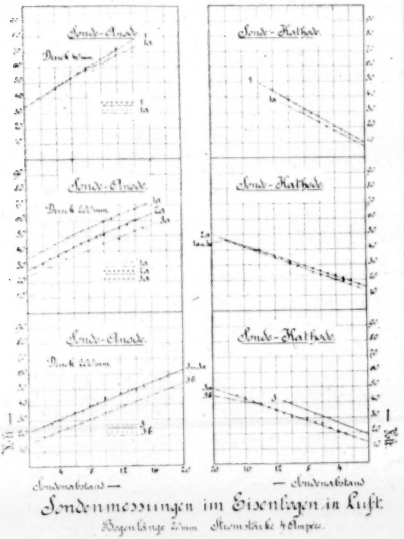


Fig. 6.

Sonde-Anode bei Stadium 1 und 1a. Von der Anode aus bis zu 7 mm befindet sich in beiden Fällen nur Eisendampf, die beiden Kurven fallen zusammen. Von da aus ist der Gradient in 1a also im Eisenoxyddampf geringer. An der Kathode weisen die beiden Formen einen um etwa 3 Volt verschiedenen Kathodenfall auf.

In den darunterliegenden Kurven finden wir die drei a-Stadien miteinander verglichen. Die Anodenfälle sind voneinander stark verschieden, genau wie auch bei 1, 2 und 3, wovon bei Kupfer in Luft Messungen ausgeführt, doch hier nicht vorgelegt wurden, während an der Kathode dasselbe Gefälle für 1a und 3a beobachtet wird; ob 2a wirklich einen etwas höheren Kathodenfall zeigt, werden weitere Messungen zeigen müssen.

Eine weitere Ergänzung liefern die beiden unteren Kurven. Wir, Veillon und ich, hatten schon bei unseren Messungen Kupfer in Luft gezeigt, daß auch an der Anode der Bogen an Kupferoxyd brennen kann, und daß dann von dort aus auch Kupferoxyddampf in den Bogen geschleudert wird, wodurch die Elektrodenspannung weiter sinkt. Bei 100 mm haben wir eine kurze Charakteristik (mit 4 bezeichnet) aufgenommen. In Eisen tritt das nun offenbar viel leichter ein, wie überhaupt die a-Formen infolge der leichten Oxydierbarkeit des Eisens bevorzugt sind. Der Bogen Kupferoxyd-Kupferoxyd sei mit 3b bezeichnet. An der Anode finden wir in Fig. 6 unten 3 und 3a zusammenfallend, aber 3b tiefer. Der Einfluß von Eisenoxyddampf der Anode geht bis 14 mm vor die Kathode, wo 3a und 3b zusammenkommen. Sie haben natürlich denselben Kathodenfall. An der negativen Elektrode liegt 3 höher wie 3a und 3b.

Die Erscheinungen des Kupfer- und Eisenbogens, und wahrscheinlich auch der meisten Metallbogen scheinen zunächst damit erschöpft, es knüpfen sich aber eine Reihe von Fragen an, besonders über das Anodenpotential der Form 2. Ich hoffe, daß mir weitere systematische Untersuchungen auch darüber werden Auskunft geben können.

A. Becker (Heidelberg), Über die Absorption der Kathodenstrahlen.

Die Erscheinung der Kathodenstrahlabsorption besitzt besondere Bedeutung dadurch, daß ihr Studium wichtige Einblicke in die Konstitution der Materie ermöglicht. Durch die Auffindung des Massenproportionalitätsgesetzes durch Herrn Lenard[1]) zeigte sich, daß alle Atome der verschiedenen chemischen Elemente sich in erster Annäherung nur quantitativ voneinander unterscheiden, daß sie aufgebaut sind aus nahe gleichen Bestandteilen in nur verschiedener, und zwar ihrer Masse jeweils proportionaler, Zahl. Diese Bestandteile selbst waren, da der Vorgang der Kathodenstrahlabsorption als rein elektrisches Phänomen zu betrachten war, als Zentren elektrischer Kraft aufzufassen, und es lag nahe anzunehmen, daß deren Wirkung nicht nur die beobachtete Absorption verursachen, sondern ganz allgemein auch für die sonst bekannten Kraftwirkungen physikalischer oder chemischer Art unter den Atomen maßgebend sein dürfte.

Dieser Vorstellung entsprechen ganz die Ergebnisse weiterer Beobachtung. Dieselbe führte

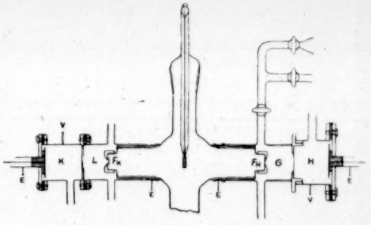
1) P. Lenard, Wied. Ann. **51**, 225, 1894; **56**, 255, 1895.

schon Herrn Lenard zu der Erkenntnis, daß das Massenproportionalitätsgesetz nicht streng gültig ist, sondern daß Abweichungen bestehen, welche auf spezifische Verschiedenheiten der Kraftfelder bei verschiedenen Stoffen hindeuten. Diese Abweichungen verlaufen nun, wie durch eigene Versuche[1]) späterhin an einer Reihe von Substanzen von mir festgestellt werden konnte, sehr nahe parallel zu den Abweichungen, die sowohl für das dielektrische Verhalten als auch die Raumerfüllung der Atome von der Proportionalität mit deren Masse bekannt sind, und entsprechend konnte bereits vordem Herr Lenard[2]) bei sehr langsamen Kathodenstrahlen eine nahe Koinzidenz der Querschnitte der absorbierenden Kraftfelder mit denjenigen der Atome selbst, wie sie aus der kinetischen Gastheorie bekannt sind, nachweisen. Es zeigte sich namentlich auch, daß chemisch träge Substanzen, wie Helium und Argon, auch auf den Durchgang der Kathodenstrahlen relativ wenig Einfluß haben, während sich der Wasserstoff und ebenso andere Gase, deren Moleküle Wasserstoff enthalten, als besonders stark absorbierend erweisen. (Vgl. A. Becker, l. c. Tab. 47 u. 48.)

Die hierdurch angedeuteten Zusammenhänge durch weitere Untersuchung der Beziehung zwischen Absorption und Masse bei möglichst verschiedenen Stoffen näher zu verfolgen, mußte von besonderem Interesse sein. Ein wesentlicher Fortschritt für unsere Kenntnis ist in dieser Richtung indes nur zu erwarten von Versuchen, deren Genauigkeit das bisher erreichte Maß merklich überschreitet. Erforderlich hierfür ist einmal Homogenität und völlige Konstanz der benutzten Strahlgeschwindigkeit und außerdem gänzliche Unabhängigkeit der Endwerte der Beobachtung von etwaiger Inkonstanz der Strahlenintensität. Beide Forderungen würden bei Verwendung der β-Strahlung gewisser radioaktiver Substanzen zwar unschwer zu erfüllen sein; doch steht hier der Erreichung relativ großer Genauigkeit die meist vorhandene Geringfügigkeit der Absorption — namentlich bei den Gasen, von deren Untersuchung am ersten eindeutige Ergebnisse zu erwarten sind — erschwerend entgegen.

Ich habe deshalb die Untersuchung zunächst mit Benutzung der Entladungsröhre weitergeführt, die bei sorgfältiger Konstanthaltung der Erzeugungsbedingungen, wie mir bereits frühere Versuche vielfach zeigten, sowohl homogene als konstant bleibende Strahlgeschwindigkeit zu liefern vermag. Der zweiten oben erwähnten Forderung ist hier durch Verwendung einer Kontrollvorrichtung Rechnung zu tragen, welche jeweils einen konstant bleibenden Bruchteil der Anfangsintensität der Strahlen anzeigt. Die bisher benützte Anordnung aber, bei der sich die Hauptmeß- und die Kontrollvorrichtung im gleichen Beobachtungsraum dem Aluminiumfenster gegenüber befinden, schien trotz mancher Vorzüge der erstrebten Genauigkeitssteigerung enge Grenzen zu ziehen. Denn es mußte hierbei die räumliche Ausdehnung der Meßvorrichtungen zu Ungunsten der Intensität der meßbaren Wirkung beschränkt bleiben, eine Störung des Strahlenlaufs durch die Meßvorrichtungen war schwer auszuschließen[1]), und außerdem blieb der Variationsbereich der Versuche dadurch eingeengt, daß jede Veränderung der Versuchsbedingungen im Beobachtungsraum — soweit es sich um die Untersuchung von Gasen handelt — auch gleichzeitig die Angaben der Kontrollanordnung beeinflußte.

Ich habe deshalb eine räumliche Trennung beider Teile vorgezogen und zunächst durch Verwendung einer Doppelröhre eine Anordnung benutzt, welche die vorerwähnten Mängel völlig auszuschließen gestattete. Sie brachte dafür aber den neuen Mangel, daß das Verhältnis der von beiden Röhren gelieferten Strahlintensitäten kleine Variationen zeigte, die offenbar auf nicht immer genau gleiche Beschaffenheit der Gasumgebung beider räumlich getrennten Elektroden hinwies. Auch dieser Mangel war schließlich zu beseitigen durch Verwendung einer Strahlröhre, bei welcher jeweils das Verhältnis der von zwei Seiten ein und derselben Kathode gelieferten Strahlintensitäten der Messung zugrunde gelegt wurde. Die gewählte Anordnung geht aus beistehender Figur hervor. Die aus



dem Aluminiumfenster F_k austretende Strahlen hälfte gelangt nach Passieren eines konstant bleibenden Luftraums L in den Meßraum K, welcher die Intensität der eintretenden Strahlung durch die Größe der in K erzeugten Leitfähig-

1) A. Becker, Ann. d. Phys. **17**, 381, 1905.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 714, 1903.

1) Vgl. auch H. Baerwald, Verh. d. D. phys. Ges. **12**, 159, 1910 und diese Zeitschr. **11**, 145, 1910.

keit angibt. Diese Angaben dienen der Messung als Kontrolldaten. Die andere Strahlenhälfte aus F_H durchsetzt das zu untersuchende Gas G und tritt dann in einen dem schon genannten ähnlichen Meßraum H ein. Die Versuche wurden hierbei in der Weise ausgeführt, daß ihr Ergebnis nicht die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten für die untersuchten Gase, sondern direkt die Abweichung der Werte von der Massenproportionalität angab, wobei Luft in allen Fällen als Vergleichsgas diente. Es war zu diesem Zweck das Verhältnis der Angaben von Haupt- und Kontrollvorrichtung, wie es für ein beliebiges Gas gefunden wurde, jeweils zu vergleichen mit dem Verhältnis für Luft von solchem Druck, daß die durchstrahlte Masse in beiden Fällen die gleiche wurde.

Von den auf diese Weise bisher gewonnenen Werten seien hier kurz die für Sauerstoff und die Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs — Kohlenoxyd und Kohlensäure — gefundenen mitgeteilt. Sie gelten für die Strahlgeschwindigkeit von $1{,}35 \times 10^{10}$ cm/sec. Man erkennt aus beistehender Tabelle, daß alle 3 Gase tatsächlich Abweichungen ihrer Absorption von der Massenproportionalität — verglichen mit Luft — besitzen, wenn diese Abweichungen auch in allen 3 Fällen verhältnismäßig kleine sind.

cm^{-1} Abweichung von der Massenproport. mm Hg.

O_2	CO	CO_2
— 0.000078	+ 0.000032	+ 0.000033
+ 13	32	37
+ 11	28	52
— 17	19	60
+ 30	16	52
— 55	+ 0.000025	60
— 50		24
— 16		08
— 0.000023		56
		60
		+ 0.000044
— 1.5 Proz.	+ 1.9 Proz.	+ 2.1 Proz.

Der Sinn dieser Abweichungen entspricht dem für diese Gase bekannten Gang der Werte $(D-1)$ mit der Masse, der mit dem Gang der durch die Clausius-Mosottische Beziehung gegebenen Werte für die Raumerfüllung der Masseneinheit dieser Gase identisch ist (D = Dielektrizitätskonstante). Die Relativwerte der $\frac{D-1}{M}$ sind die folgenden:

	$\frac{D-1}{M}$		$\frac{D-1}{M}$
Luft	1		
CO	1.22 hieraus folgt für C		1.67
CO_2	1.08 „ „ „ „ C		1.64
O_2	0.87.		

Quantitativ betrachtet, sind diese Abweichungen zum Teil beträchtlich größer, als wie sie unsre Versuche zeigten, und die Stellung von CO und CO_2 erscheint vertauscht.

Bemerkenswert ist, daß die aus den mitgeteilten Daten für das Kohlenstoffatom zu folgernde Abweichung sich in beiden hier betrachteten Erscheinungsgebieten von merklicher Größe zeigt, wenn sie auch bei der Absorption der hier benutzten Kathodenstrahlen mit + 5 Proz. (aus dem Wert für CO) und + 10 Proz. (aus dem Wert für CO_2) noch wesentlich unter der oben abgeleiteten Abweichung bleibt. Wie weit der Unterschied der beiden ebengenannten Werte etwa durch die Art der Kohlenstoffbindung in beiden Fällen bedingt sein, d. h. die Kathodenstrahlabsorption mitbestimmt sein könnte, durch die die chemische Bindung der Atome vermittelnden elektrischen Kraftfelder, wird die Ausdehnung unserer Untersuchung auf die Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs entscheiden lassen.

Handelt es sich im vorstehenden um Vergleiche der Absorption verschiedener Substanzen bei bestimmt gegebener Strahlgeschwindigkeit, so bedarf es noch zur erschöpfenden Kenntnis des Baues der betrachteten Kraftfelder der Untersuchung des Einflusses einer Variation der Strahlgeschwindigkeit auf die Absorptionsverhältnisse. Die bisher in dieser Richtung gewonnenen Ergebnisse zeigen ein wachsendes Hervortreten der spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Atome bei abnehmender Strahlgeschwindigkeit. Wesentlich größer aber als der Einfluß auf diese Abweichungen von der Massenproportionalität ist die Beeinflussung der Absolutwerte der Absorption selbst durch Änderung der Geschwindigkeit. Man gewinnt hierfür einen ersten, quantitativer Fassung fähigen Anhalt durch Betrachtung des Zusammenhangs der auf die Masseneinheit bezogenen Absorption mit der Geschwindigkeit, zu dem ein Überblick über das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial führt. (Vgl. A. Becker, Sitzgsber. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1910, 19. Abh., Tab. III.)

Man findet, daß die Absorption innerhalb des großen Gebiets von etwa 1×10^{10} bis zu den größten bis jetzt direkt gemessenen Geschwindigkeiten von $2{,}83 \times 10^{10}$ cm/sec, innerhalb dessen die Absolutwerte der Absorption um nahe das Tausendfache voneinander unterschieden sind, mit guter Annäherung proportional ist der 6. Potenz der reziproken Geschwindigkeit. Beim Übergang zu kleineren Strahlgeschwindigkeiten nimmt der Exponent kontinuierlich ab derart, daß der auf die Masseneinheit bezogene Absorptionskoeffizient bis herab zu den kleinsten Geschwindigkeiten von etwa

$0{,}03 \times 10^{10}$ cm/sec sehr nahe durch den Ausdruck

$$\frac{\alpha}{M} = \frac{\alpha_0}{M}\left(\frac{c}{v}\right)^{6\sqrt{\frac{3v}{c}}}, \quad 3v < c$$

dargestellt werden kann, wo c die Lichtgeschwindigkeit ist und $\frac{\alpha_0}{M}$ der für Strahlen von Lichtgeschwindigkeit maßgebende Absorptionskoeffizient wäre. Eine Extrapolation auf diesen Wert scheint allerdings zu einem mit der Erwartung und dem Ergebnis einer von Herrn Lenard[1]) ausgeführten Untersuchung an den Nordlichtstrahlen nicht verträglichen Resultat zu führen. Es muß dahin gestellt bleiben, ob unsere Formel in der Nähe der Lichtgeschwindigkeit völlig versagt, oder ob sie bereits im Gebiete der β-Strahlgeschwindigkeiten durch weitere und wiederholt geprüfte Messungen eine Berichtigung erfahren könnte[2]).

Diskussion.

Neesen: Soweit ich verstanden habe, arbeiten Sie mit einem Induktorapparat und haben die Anordnung: 2 Elektroden, die gleichzeitig von einem einzigen Induktor gespeist werden. (Becker: Ja.) Ich habe früher Versuche gemacht mit der Wirkung von zwei Kathodenstrahlen aufeinander. Da ist mir sehr schwer gewesen, gleichzeitig von parallelen Elektroden mit demselben Schlag Entladungen zu bekommen; andere haben mir diese Schwierigkeit bestätigt. Nun haben wir hier doch immer Entladungen von demselben Potential (Becker: Ja), so daß wir auch hier nicht zu gleicher Zeit Entladungen von den beiden Elektroden erhalten werden, sondern hintereinander und das könnte auch eintreten da, wo Sie die beiden Seiten einer Kathode gebraucht haben. Es ist nicht gesagt, daß diese eine gleichzeitige Entladung geben.

Becker: Ihre Einwände, welche gegen eine Konstanz des Verhältnisses der Intensitäten beider Entladungen sprechen, treffen zweifellos zu, solange die Entladungen nicht unter völlig konstanten Verhältnissen, namentlich hinsichtlich des Vakuums und der Art der Unterbrechung, erzeugt werden; außerdem ist genaue Symmetrie der Röhrenkonstruktion erforderlich. Bei meinen Versuchen traten die von Ihnen genannten Schwierigkeiten nicht auf. Ich habe die Entladung auch optisch verfolgt und dabei mit meiner zuletzt erwähnten Anordnung keine deutliche Veränderlichkeit im Intensitätsverhältnis beider Entladungen finden können. Bei der elektrometrischen Messung treten etwa noch bestehende kleine Unregelmäßigkeiten völlig zurück, wenn für jede Messung statt einer einzigen Entladung immer mehrere, etwa 10, benutzt werden, wie ich das immer getan habe.

1) P. Lenard, Sitzgsber. Akad. d. Wiss. Heidelb. 1911, 12. Abh.

2) Würde man beispielsweise zur Extrapolation auf die Geschwindigkeit $2{,}97 \times 10^{10}$ cm/sec den neuerdings von Herrn Kovarik (Phil. Mag. **20**, 849, 1910) für $Ra\text{-}E_1$ angegebenen Wert $H\varrho = 1720$ und $\frac{\alpha}{M} = 16{,}0$ benutzen, so würde unsere Formel 0,93 ergeben in naher Übereinstimmung mit dem von Herrn Lenard gefundenen Wert 0,85. Es ist indes kein Grund vorhanden, warum den Werten von Herrn Kovarik gegenüber denen des Herrn Schmidt der Vorzug zu geben wäre, um so weniger, als auch Herr Gray (Phil. Mag. **20**, 870, 1910) kürzlich den von Herrn Schmidt für $H\varrho$ gegebenen Wert gefunden hat.

E. Grüneisen (Charlottenburg), Zur Theorie einatomiger fester Körper.

1. Vor einigen Jahren hat Mie[1]) eine Theorie einatomiger Körper entwickelt. Er ging dabei von der Anschauung aus, daß die Atome durch anziehende und abstoßende Kräfte nach bestimmten Gleichgewichtslagen dirigiert werden; und zwar folgt aus der Elastizität der festen Körper, daß die abstoßende Kraft sehr viel schneller als die anziehende Kraft mit wachsendem Atomabstand abnehmen muß.

Zweitens setzte Mie voraus, daß das Gesetz der konstanten Atomwärme von Dulong und Petit in strenger Form gültig sei. Da diese zweite Annahme in entschiedenen Widerspruch mit der Erfahrung tritt, wenn auch tiefe Temperaturen in Betracht gezogen werden sollen, so habe ich untersucht, zu welchen Folgerungen man geführt wird, wenn man die Frage nach der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur zunächst offen läßt. Über den Gedankengang und die wichtigsten Ergebnisse dieser Überlegungen möchte ich hier kurz berichten, während eine ausführlichere Darstellung der Theorie an anderer Stelle folgen soll.

2. Unsere Grundhypothesen sind folgende. Die anziehende Kraft zwischen den Atomen nehmen wir mit Mie gleich der van der Waalsschen Kohäsionskraft an, dann kann der von dieser Kraft herrührende Teil der inneren potentiellen Energie des Grammatoms beim absoluten Nullpunkt bis auf eine für uns gleichgültige Konstante gesetzt werden:

$$V_{1_0} = -\frac{A}{v_0}. \quad (v = \text{Atomvolumen.})$$

Von der abstoßenden Kraft zwischen den Atomen setzen wir voraus, daß sie nach einer

1) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) 11, 657, 1903.

erheblich höheren Potenz des reziproken Atomabstandes sich ändert. Der von ihr herrührende Teil der potentiellen Energie im Grammatom sei darstellbar durch

$$V_{z_0} = + \frac{B}{v_0^m}.$$

Durch Wirkung beider Kräfte werden die Atome beim absoluten Nullpunkt in bestimmten Gleichgewichtslagen gehalten, die sich bei höherer Temperatur entsprechend der Volumausdehnung verschieben. Außerdem führen aber in höherer Temperatur die Atome um ihre Gleichgewichtslagen Schwingungen aus, die wir als ungedämpfte Sinusschwingungen voraussetzen wollen, so daß die potentielle Schwingungsenergie gleich der kinetischen wird. Die gesamte Schwingungsenergie soll durch

$$\int_0^T C_v dT$$

gegeben sein.

Von diesen Annahmen aus wollen wir zwei voneinander unabhängige Wege einschlagen. Der eine führt uns über den Clausiusschen Virialsatz zu einer angenäherten Zustandsgleichung fester Körper und lehrt uns damit, die thermisch-elastischen Eigenschaften der Substanz auf wenige charakteristische Größen des Atoms zurückzuführen. Der andere Weg vermittelt uns die Kenntnis der Eigenfrequenz des Atoms und ihrer Beziehungen zu den thermisch-elastischen Eigenschaften.

Zum Schluß wird der Versuch gemacht, durch eine weitere Hypothese auch den Schmelzvorgang in die Betrachtungen einzubeziehen.

Die Zustandsgleichung.

3. Um die Zustandsgleichung des festen Körpers herzuleiten, benutzen wir, wie Mie, den Clausiusschen Virialsatz. Dieser führt mit einer Vernachlässigung, die nur erlaubt ist, wenn die abstoßende Kraft sehr viel schneller sich mit der Entfernung ändert, als die anziehende, auf die Gleichung

$$pv + \frac{A}{v} - m\frac{B}{v^m} = \frac{3m+2}{6}\int_0^T C_v dT. \quad (1)$$

Hieraus folgt als erstes wichtiges Ergebnis, daß beim absoluten Nullpunkt und beim äußeren Druck $p = 0$

$$mB = A v_0^{m-1}$$

sein muß, daß wir also die Konstante B der abstoßenden Kraft aus der Zustandsgleichung (1) eliminieren können.

Was nun die übrigen in Gl. (1) auftretenden Größen anbetrifft, so sind das Atomvolumen v und die Konstante A der anziehenden Kraft als charakteristische Größen des Atoms anzusehen. Zu ihnen tritt noch, wie wir sehen werden, das Atomgewicht M. Dagegen könnte man von dem Exponenten m erwarten, daß er für alle einatomigen Körper denselben Wert hat. Unter allen Umständen aber muß man verlangen, daß m von der Temperatur unabhängig ist, sonst hat unsere Ausgangshypothese über die Form der abstoßenden Kraft keine tiefere Bedeutung. Unsere nächste Aufgabe soll also darin bestehen, experimentell festzustellen, ob und in welchem Umfange m als universelle Konstante angesehen werden kann.

4. Durch Differentiation der Zustandsgleichung nach T bei konstantem v erhält man

$$\frac{\partial v}{\partial T} = -\frac{3m+2}{6}\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T C_v = -\Big| \; -\frac{3m+2}{6}\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S C_p, \quad (2)$$

wobei die Indizes T und S andeuten sollen, ob die Kompressibilität bei konstanter Temperatur oder bei konstanter Entropie (adiabatisch) gemeint ist. Nach dieser Gleichung, welche außer m nur beobachtbare Größen enthält, sind die in Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerte $\frac{3m+2}{6}$ und m für eine Anzahl Metalle berechnet[1]), also für solche Elemente, die man gewöhnlich als einatomig ansieht.

Tabelle 1.

	$\frac{3m+2}{6}$	m		$\frac{3m+2}{6}$	m
Na	1,1	1,5	*Cd*	2,1	3,5
Al	2,1	3,5	*Sn*	2,1	3,5
K	1,3	1,9	*Ce*	1,3	1,9
Fe	1,6	2,5	*Pt*	2,4	4,1
Ni	1,6	2,5	*Au*	2,6	4,5
Cu	1,9	3,1	*Hg*	2,4	4,1
Pd	2,2	3,7	*Pb*	2,3	3,9
Ag	2,3	3,9			

Die Erwartung, m von Element zu Element konstant zu finden, bestätigt sich nur zum Teil. Vielmehr ist eine wesentlich mit dem Atomgewicht periodische Veränderlichkeit von m zu bemerken, derart, daß in den Tälern der bekannten Atomvolumenkurve etwa der gleiche Höchstwert erreicht wird, während sich für die dazwischenliegenden Elemente kleinere m ergeben. Regelmäßig ist dieser Gang aber auch nicht. Immerhin liegt für die Mehrzahl der angeführten Metalle m etwa zwischen drei und vier, so daß die abstoßende Kraft unserer Voraussetzung entspricht, nach einer sehr hohen,

1) Die Zahlen sind einer früheren Arbeit des Verfassers (Ann. d. Phys. (4) **26**, 398, 1908) entnommen, nur *Ce* ist neu berechnet.

wenn auch nicht für alle Elemente völlig gleichen, Potenz des reziproken Atomabstandes abzunehmen.

In überraschend befriedigender Weise ist die Forderung erfüllt, daß m von der Temperatur unabhängig sein soll. Denn die Erfahrung hat gezeigt, daß $\frac{1}{C_p}\frac{\partial v}{\partial T}$ in tiefer Temperatur nahezu unabhängig von der Temperatur ist, in höherer Temperatur langsam ansteigt. Dasselbe gilt von der adiabatischen Kompressibilität $\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S$. Also muß aus Gl. (2) geschlossen werden, daß m sich nur wenig mit der Temperatur ändert. Ob es tatsächlich konstant ist, können nur sehr genaue Messungen entscheiden. Uns genügt zunächst die Feststellung, daß die Annahme eines konstanten Exponenten m angenähert mit der Wirklichkeit übereinstimmt.

5. Wenn wir die Zustandsgleichung bei konstantem p nach T differentiieren, so kommen wir mit Benutzung von Gl. (2) zu der angenäherten Beziehung

$$\varkappa_T = -\frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{v^2}{(m-1)A}\left(\frac{v}{v_0}\right)^{m+1}. \quad (3)$$

Diese Gleichung interessiert zunächst dadurch, daß sie die Kompressibilität auf die charakteristischen Größen der Substanz A und v, sowie auf den Exponenten m zurückführt. Zugleich gibt sie aber auch den einfachsten Weg an, um die Konstante A im Potential der anziehenden Kräfte zu berechnen, wenn $\varkappa$, m und v durch Beobachtungen bekannt sind.

In Tabelle 2 sind neben M und v die aus Gl. (3) mit Vernachlässigung des Faktors $\left(\frac{v}{v_0}\right)^{m+1}$ berechneten A-Werte für 15 Metalle zusammengestellt. Das interessante Ergebnis ist, daß von

Tabelle 2.

	M	v	$A\cdot 10^{-13}$		M	v	$A\cdot 10^{-13}$
Na . .	23,0	23,5	7	*Cd* . .	112	13,0	3
Al . .	27,1	10,0	3	*Sn* . .	119	16,3	6
K . .	39,1	45,0	7	*Cs* . .	133	71,0	9
Fe . .	55,9	7,2	6	*Pt* . .	195	9,1	7
Ni . .	58,7	6,6	5	*Au* . .	197	10,3	5
Cu . .	63,6	7,1	3	*Hg* . .	200	14,7	(2)
Pd . .	107	8,9	5	*Pb* . .	207	18,3	5
Ag . .	108	10,3	4				

den drei charakteristischen Größen des Atoms M am meisten, A am wenigsten variabel ist. Ist der Ansatz der van der Waalsschen Kohäsionskraft richtig, so muß man also schließen, daß bei gleichem Atomabstand die anziehende Kraft zwischen zwei Atomen sich verhältnismäßig sehr wenig von Element zu Element unterscheidet. Jedenfalls ist kein Zusammenhang mit den Änderungen des Atomgewichts zu erkennen.

6. Wir kommen nun zu Folgerungen aus der Zustandsgleichung, die eine Prüfung an der Erfahrung gestatten und dadurch ein Kriterium für die Richtigkeit unserer Annahmen bilden. Aus Gl. (3) folgt durch logarithmisches Differentiieren nach T

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial T} = (m+3)\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}. \quad (4)$$

Diese Gleichung ist zwar ebenso wie (3) nur eine Annäherung. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß auf der rechten Seite ein positives Zusatzglied vernachlässigt ist. Dessen Beitrag ist jedoch unbedeutend, so daß im wesentlichen der Temperaturkoeffizient der Kompressibilität durch das $(m+3)$fache des Ausdehnungskoeffizienten gegeben sein muß. Diese Forderung der Theorie ist nun in der Tat für das Temperaturintervall -190 bis $+17^0$ C ziemlich gut erfüllt, wie Tabelle 3 zeigt[1]).

Tabelle 3.

	$(m+3)\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}$	$\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial T}$	-190 bis $+17^0$ C
Al	3,6	4,6	$\times 10^{-4}$
Fe	1,5	2,1	$\times 10^{-4}$
Cu	2,6	3,4	$\times 10^{-4}$
Ag	3,6	3,4	$\times 10^{-4}$
Pt	1,7	2,2	$\times 10^{-4}$

Auf höhere Temperaturen soll der Vergleich nicht ausgedehnt werden, da hier die Messungen von $\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial T}$ weniger sicher sind.

7. Weiter ergibt sich aus der Zustandsgleichung[2]) der Druckkoeffizient der Kompressibilität

$$-\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} = (m+4)\varkappa. \quad (5)$$

Schon Richards hat aus seinen Beobachtungen geschlossen, daß, je größer die Kompressibilität, um so größer auch ihre Abnahme mit dem Druck ist. Gl. (5) gibt uns aber auch die absolute Größe des Druckkoeffizienten annähernd richtig an, und zwar, wie es scheint, nicht nur im festen, sondern auch im flüssigen Aggregatzustand. Tabelle 4 enthält Kompres-

Tabelle 4. $\varkappa\cdot 10^6$ [1/Atm.].

Atm.	*Na*	*K*	*P*	*Br*	*Cs*	*Hg*
100—300	15,2	31,5	20,55	55,5	67	3,80
300—500	15,0	30,3	20,1	50,1	53	3,73
Abnahme						
beob.	0,2	1,2	0,45	5,4	14	0,07
„ ber.	0,25	1,2	0,67	4,9	5,3	0,023

1) Über die zugrunde liegenden Beobachtungen vergl. Ann. d. Phys. (4) **33**, 33, 1910, Tab. 15 und **33**, 1272, 1910.
2) Aus der nur angenäherten Gl. (3) würde sich der Druckkoeffizient etwas zu klein ergeben.

sibilitätsmessungen von Richards in verschiedenen Druckintervallen, aus denen die Abnahme von $\varkappa$ bei Drucksteigerung um 200 Atm. berechnet ist. Die Elemente, auf die sich die Messungen beziehen, sind zwar zur Prüfung unserer Theorie nicht besonders geeignet. Immerhin aber kann man erwarten, durch Anwendung von Gl. (5) die Größenordnung des Druckkoeffizienten richtig zu erhalten. Dies wird durch die unterste Zahlenreihe in Tabelle 4 bestätigt, wobei allerdings bemerkt werden muß, daß für Phosphor und Brom m nicht bekannt war und deshalb gleich vier angenommen wurde. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung läßt nur bei Cäsium und Quecksilber zu wünschen übrig. Indessen werden die Beobachtungen an Na, K, Cs von Richards selbst nicht für sehr genau angesehen[1]), und auch für Hg schwanken die Ergebnisse verschiedener Beobachter außerordentlich. So findet z. B. Bridgman[2]) die Abnahme von $\varkappa$ (Hg) zu $0.009 \cdot 10^{-6}$ auf 200 Atm., also achtmal kleiner als Richards, Carnazzi[3]) findet sie zu $0{,}032 \cdot 10^{-6}$. Unsere Rechnung würde also mit dem Mittel aus Bridgmans und Carnazzis Zahl gut stimmen.

Für Aluminium und Eisen hat Bridgman Kompressibilitätsmessungen im Druckintervall 1000 bis 6000 Atm. angestellt und dabei noch keine deutliche Änderung mit dem Druck gefunden. Andererseits soll nach Gl. (5) auf 2000 Atm. Drucksteigerung $\varkappa$ beim Al um 2 Proz., beim Fe um 0,8 Proz. abnehmen. Diese Änderungen hätten vielleicht in den Beobachtungen zum Ausdruck kommen können, indessen sind sie doch so klein, daß sie durch geringe Beobachtungsfehler verdeckt werden konnten. Man wird also wohl weitere Versuche abwarten müssen, ehe man ein Urteil über die Gültigkeit von Gl. (5) für wirklich feste Elemente wird abgeben können.

Die Eigenfrequenz des Atoms und ihre Beziehungen zu den thermisch-elastischen Eigenschaften.

8. Aus unserer Grundvorstellung über die anziehenden und abstoßenden Kräfte zwischen den Atomen folgt, daß jedes Atom bei Verrückung aus seiner Gleichgewichtslage einer Direktionskraft unterliegt, unter deren Einfluß Schwingungen entstehen können. Wir setzen monochromatische Schwingungen voraus, was kaum der Wirklichkeit entsprechen wird, da schon die Koppelung der Atome bewirken muß, daß die Energie zwischen den Oszillatoren sehr schnell ausgetauscht wird, oder anders aufgefaßt, daß sich verschiedene Frequenzen übereinander lagern. Auf diesen Punkt hat Einstein[1]) kürzlich hingewiesen. Wir wollen ihn hier jedoch außer acht lassen und einfach das Quadrat der Eigenfrequenz ν als Quotienten aus Direktionskraft und Atomgewicht berechnen. Dann erhalten wir annähernd

$$\nu^2 = z^2 (m-1) \frac{A}{v} \left(\frac{v_0}{v}\right)^{m-1} \frac{1}{M v^{1/3}}, \qquad (6)$$

wo z eine von der Anordnung der Atome im Körper abhängige Zahl ist, also für einatomige Elemente wohl zunächst als konstant angesehen werden kann. Hieraus folgt nun bei adiabatischer Druckänderung und mit Rücksicht auf Gl. (2)

$$\frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_S = -\frac{3m+2}{6} \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{C_p} \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Diese Beziehung ist deshalb besonders interessant, weil sie in tiefer Temperatur, wo ν als unabhängig von T angesehen werden kann, durch Differentiation nach T eine Differentialgleichung für C_p ergibt, die durch den Ansatz

$$C = F\left(\frac{\nu}{T}\right) \qquad (7)$$

gelöst wird. Eine additive, von T unabhängige Konstante muß nach dem Nernstschen Wärmetheorem fortfallen. Durch F wird eine beliebige, aber von p und T unabhängige Funktionsform dargestellt. Der Index von C ist fortgelassen, weil unsere Folgerung nur in dem Temperaturgebiet gilt, wo C_p mit C_v verwechselt werden kann.

Unsere Ausgangshypothesen führen also nicht nur zu einer Berechnung der Eigenfrequenz, sondern auch zu einer in gewissem Grade bestimmten Abhängigkeit der Atomwärme von der Temperatur. Zu den möglichen Formen von F gehört z. B. die Einsteinsche Funktion für C_v, ebenso aber auch die Nernst-Lindemannsche Funktion, welche den Versuchen in tiefer Temperatur noch besser gerecht wird. Es steht also nichts im Wege, eine dieser Formen in unsere Theorie zu übernehmen. Damit wird dann die bisher frei gelassene Lücke in der Zustandsgleichung ausgefüllt und das thermisch-elastische Verhalten des Körpers, z. B. seine thermische Ausdehnung, vollkommen bestimmt.

Durch Vermittlung der Eigenfrequenz und Atomwärme ist nun auch das Atomgewicht als dritte charakteristische Konstante des Elements in die Zustandsgleichung eingetreten.

9. Um die Eigenfrequenz aus beobachtbaren Größen zu berechnen, kann man Gl. (3) und (6) kombinieren. Dann erhält man

$$\nu^2 = z^2 \left(\frac{v}{v_0}\right)^2 \frac{v^{1/3}}{M \varkappa}, \qquad (8)$$

1) Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 95, 1907.
2) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **44**, 255, 1909.
3) Carnazzi, Nuov. Cim. **5**, 180, 1903.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **35**, 679, 1911.

eine Beziehung, welche Einstein[1]) in fast gleicher Form schon abgeleitet hat. Indem er bestimmte Annahmen über die Anordnung der Atome im Körper machte, konnte er auch den Zahlenwert von z berechnen.

Das Schmelzen der einatomigen Körper.

10. Die bisher gemachten Annahmen gestatten keinerlei Schluß über diejenige Temperatur, bei welcher der feste Körper schmilzt. Wir wollen deshalb folgende Hypothese einführen: Schmelzen tritt dann ein, wenn die relative Ausdehnung vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt einen bestimmten Betrag erreicht hat. Wir setzen also

$$\frac{v_s - v_0}{v_0} = \delta \qquad (9)$$

für die einatomigen festen Körper als konstant voraus. Der Index s bezieht sich hier auf den Schmelzpunkt. [Wie ich in der ausführlichen Mitteilung zeigen werde, läßt sich die Schmelzbedingung (9) auch so formulieren: Schmelzen tritt dann ein, wenn das Verhältnis der Schwingungsamplitude zum mittleren Atomabstand einen bestimmten Betrag überschreitet.] Unserer Hypothese liegt eine altbekannte empirische Beziehung zugrunde, wonach das Produkt aus Schmelztemperatur und Ausdehnungskoeffizient konstant sein soll. Inwieweit die immerhin schon rationeller gefaßte Bedingung (9) in Wirklichkeit erfüllt ist, kann man aus einer früher[2]) von mir mitgeteilten Tabelle ersehen, in der die relative lineare Ausdehnung $^1/_3\,\delta = \mathfrak{A}$ für 13 Metalle abgeschätzt worden ist. Für die meisten Metalle wird δ zwischen 0,07 und 0,09 liegen. Es ist daher wohl nicht zu willkürlich, Gl. (9) als Ausgangshypothese einzuführen, wobei für δ etwa 0,08 zu setzen ist.

Wir wollen jetzt annehmen, die Gl. (1) und (6) seien bis zum Schmelzpunkt hin gültig, dann ergibt sich durch ihre Kombination eine Beziehung zwischen Schmelztemperatur und Eigenfrequenz beim Schmelzpunkt, die unter gewissen Vereinfachungen mit der von F. A. Lindemann aufgestellten Formel identisch wird. Vernachlässigen wir auf der linken Seite von (1) das Glied mit p, setzen rechts

$$\int_0^{T_s} C_v dT = 3RT_s,$$

wo R die Gaskonstante bedeutet, also einen wahrscheinlich zu großen Betrag, benutzen wir schließlich noch (6) und (9), so erhalten wir aus der Zustandsgleichung annähernd

$$M\nu_s^2 v_s^{2/3} = \frac{3m+2}{2}\,\frac{z^2 R}{\delta}\,T_s, \qquad (10)$$

also eine Beziehung, die mit der Lindemannschen übereinstimmen würde, wenn m und δ konstant wären. Da dies aber nur in beschränktem Maße der Fall ist, vielmehr die tatsächlichen Schwankungen von m und δ meist in entgegengesetztem Sinne stattfinden, sich also addieren, so kommen wir zu dem Ergebnis, daß die Lindemannsche Formel nur eine rohe Annäherung darstellen kann. Für die Eigenfrequenz würde nach unseren Erwägungen Gl. (8) sehr viel zuverlässigere Werte geben müssen, als Gl. (10), wenn man in dieser den Faktor von T_s als konstant betrachtet.

11. Wenn man die Gl. (8) und (10) für den Schmelzpunkt ansetzt und die eine Gleichung durch die andere dividiert, so folgt

$$\frac{v_s}{\varkappa_s T_s} = \frac{3m+2}{2}\,\frac{R}{\delta(1+\delta)^2}. \qquad (11)$$

Schon Einstein hat darauf hingewiesen, daß nach den ursprünglichen Formeln von ihm und Lindemann der links stehende Ausdruck konstant sein müßte, daß er aber in Wirklichkeit von Element zu Element erheblich schwankt. Seine ursprüngliche Ansicht[1]), daß hieran möglicherweise prinzipielle Fehler der Kompressibilitätsmessungen die Schuld trügen, teilt Einstein nicht mehr[2]). Die Schwankungen erklären sich nach (11) einfach daraus, daß weder m noch δ für die Metalle wirklich konstant ist. Auf den Zahlenwert der rechten Seite von Gl. (11) werde ich in der ausführlichen Mitteilung eingehen.

12. Wenn nach dem Vorigen der Nutzen unserer Hypothese (9) nur gering war, so gibt es doch noch eine Folgerung, die durch ihre annähernde Übereinstimmung mit der Wirklichkeit überrascht. Soll die Konstanz von δ eine tiefere Bedeutung haben, so liegt die Annahme nahe, daß auch der äußere Druck ohne Einfluß auf δ ist. Differentiieren wir also Gl. (9) nach p, wobei v_s wegen der Kompressibilität abnimmt, wegen der Schmelzpunktserhöhung zunimmt, so erhalten wir eine bestimmte Beziehung zwischen der Schmelzpunktserhöhung mit dem Druck und der Kompressibilität. Es ergibt sich angenähert

$$\frac{1}{T_s}\frac{dT_s}{dp} = (m+2)\,\varkappa_0\,\frac{(\partial v/\partial T)}{(\partial v/\partial T)_s}, \qquad (12)$$

wobei der mittlere Ausdehnungskoeffizient im Zähler der rechten Seite zwischen o und T_s zu nehmen ist. Setzen wir $(\partial v/\partial T) : (\partial v/\partial T)_s = 1$, so werden wir zu große, aber doch der Größenordnung nach richtige Werte für die

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **34**, 170, 1911.
2) Ann. d. Phys. (4) **33**, 60, 1910, Tab. 15.

1) l. c., S. 690.
2) Nach persönlicher Rücksprache.

Schmelzpunktserhöhung erwarten können. Tabelle 5 gibt den Vergleich zwischen den mit

Tabelle 5.

	Na	*K*	*Cd*	*Sn*	*Hg*	*Pb*	
$\left(\frac{1}{T_0}\frac{dT_0}{dp}\right)_{\text{beob.}}$	21	43	11	6,5	22	13	$\times 10^{-6}\left[\frac{1}{\text{Atm.}}\right]$
$(m+2)\varkappa_{18^\circ\,C}$	55	125	12	10	24	14	$\times 10^{-6}\left[\frac{1}{\text{Atm}}\right]$

der genannten Vereinfachung berechneten und den leider nur wenigen, bisher beobachteten[1]) Schmelzpunktsänderungen. Mir scheint die Übereinstimmung, welche wahrscheinlich durch die gemachten Vernachlässigungen bei *Cd*, *Hg* und *Pb* verbessert, beim *Na*, *K* und *Sn* verschlechtert worden ist, sehr bemerkenswert zu sein.

13. Um noch einmal auf unseren Ausgangspunkt zurückzukommen, so scheint mir durch die hier mitgeteilten Ergebnisse bewiesen zu sein, daß die Vorstellung von der Existenz einer abstoßenden Kraft zwischen den Atomen eine fruchtbare Arbeitshypothese darstellt. Dabei sind die Folgerungen aus unseren Annahmen noch keineswegs erschöpfend behandelt. Zum Beispiel ist auch die Sublimationswärme des festen Körpers berechenbar[2]), und zwar, soweit sich aus dem sehr spärlichen Beobachtungsmaterial schätzen läßt, der Größenordnung nach richtig. Wir können jedenfalls sagen, daß ein nach unseren Annahmen aufgebauter Körper annähernd dasselbe thermisch-elastische Verhalten zeigen würde, wie die meisten uns bekannten festen Metalle, sofern man sie als isotrop ansehen kann und sofern man Gestaltsdeformationen ausschließt.

Diskussion.

Nernst: Sie haben wohl alle den Eindruck gewonnen, daß wir jetzt so weit sind, auch den festen Aggregatzustand molekulartheoretisch zu behandeln, und es ist zu hoffen, daß wir bald eine ähnlich vollständige Theorie auch für den festen Aggregatzustand bekommen werden, wie wir sie für die Gase seit langem besitzen.

1) Tammann, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 53, 1904; Johnston u. Adams, Sill. Journ. (4) **31**, 501, 1911.
2) Vergl. G. Mie, l. c.

F. A. Schulze (Marburg a. L.), Die Wärmeleitfähigkeit einiger Reihen von Edelmetall-Legierungen.

In einer kurzen Notiz habe ich[1]) in den Sitzungsberichten der Marburger Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften über das qualitative Ergebnis von Messungen der Wärmeleitfähigkeit von einigen Reihen von Edelmetall-Legierungen, nämlich von *Pd-Ag*, *Pd-Pt*, *Pd-Au* berichtet. Da diese Bestimmungen wenig zahlreich und mehr orientierender Art, und ferner noch mehrere Lücken in den Reihen vorhanden waren, so konnten noch keine zusammenfassenden Zahlen mitgeteilt werden. Diese Lücken sind inzwischen ausgefüllt worden; es sind ferner noch neue Messungen an Legierungen von *Pt-Ag* und *Pt-Au* hinzugekommen. Im folgenden soll das ganze Zahlenmaterial mitgeteilt werden.

Die Legierungen waren von der Firma Heraeus leihweise überlassen und standen in Form von 1 mm dicken Drähten zur Verfügung. Es sind dieselben Legierungen, an denen Herr W. Geibel[1]) die elektrische Leitfähigkeit, deren Temperaturkoeffizienten, die Thermokraft und die Zugfestigkeit gemessen hat.

Die Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit war diejenige von F. Kohlrausch[2]) in der von mir[3]) angegebenen Modifikation, die es gestattet, mit sehr geringen Substanzmengen und nicht besonders großen Stromstärken zu arbeiten. Die Einzelheiten dieser Modifikation, über die ich bisher nur kurz berichtet habe, die Fehlerquellen usw. sollen demnächst an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt werden.

Die Methode von Kohlrausch gibt bekanntlich unmittelbar das in der Elektronentheorie so wichtige Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit λ zur elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$.

In den folgenden Tabellen ist angegeben $\varkappa$ in $\Theta^{-1}\text{cm}^{-1}$; bei λ ist (im Anschluß an Jaeger und Diesselhorst) als Wärme-(Arbeits-)Einheit die Wattsekunde genommen (Multiplikation mit 0,239 gibt λ im gewöhnlichen Maß). Die Zahlen gelten sämtlich für etwa 25^0. In der Rubrik für $\varkappa$ sind die nicht eingeklammerten Zahlen diejenigen, die sich aus den von W. Geibel für 0^0 angegebenen unter Benutzung der von ihm gemessenen Temperaturkoeffizienten für 25^0 berechnen; die eingeklammerten Zahlen sind die von mir gefundenen Werte. Aus den unmittelbar experimentell sich ergebenden Werten von $\lambda/\varkappa$ ist dann die Wärmeleitfähigkeit λ mit Hilfe der Geibelschen Werte von $\varkappa$ berechnet, mit Ausnahme der Legierungen von Platin-Silber, für die Geibel $\varkappa$ nicht angibt, sowie einiger weniger

1) F. A. Schulze, Marburger Berichte, 10. Mai 1911, S. 10—12.

1) W. Geibel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 38—46, 1910; **70**, 240—254, 1911.
2) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Berl. Akad. **38**, 711, 1899; Jaeger und Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst. III, 270.
3) F. A. Schulze, Marburger Berichte, 1910, S. 72.

anderer, wo sich die von mir gefundenen Werte von $\varkappa$ besser dem allgemeinen Gang der Leitfähigkeitskurve einfügen, als die von Geibel angegebenen, die im übrigen meist wohl genauer sind als meine Werte. $\lambda/\varkappa$ und damit λ dürfte auf 4 Proz. genau bestimmt sein.

Die erhaltenen Zahlenwerte sind in den folgenden Tabellen und Figuren enthalten. Die Zahlenwerte von $\varkappa$ bezw. λ für die reinen Metalle sind den Angaben von W. Geibel bezw. von Jaeger und Diesselhorst entnommen.

Tabelle 1.

Palladium-Silber.

Gewichtsproz.	$\varkappa \cdot 10^{-4}$		λ	$\lambda/\varkappa \cdot 10^{7}$
100 *Pd*	8,69		0,67	75
90 *Pd* - *Ag* 10	4,71	(4,63)	0,48	102
20	3,21	(2,92)	0,37	116
30	2,56	(2,52)	0,32	127
40	2,38	(2,39)	0.27	115
50	3,03	(2,91)	0,32	105
60	4,56	(4,47)	0,45	98
70	6,43	(6,69)	0,57	89
80	9,47	(9,87)	0,84	89
90	16,14	(16,60)	1,41	87
Ag 100	57,35		4,08	69

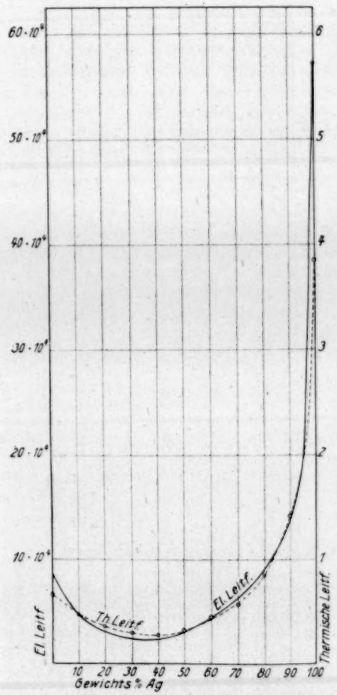


Fig. 1.

Tabelle 2.

Palladium-Gold.

Gewichtsproz.	$\varkappa \cdot 10^{-4}$		λ	$\lambda/\varkappa \cdot 10^{7}$
100 *Pd*	8,69		0,67	77
90 *Pd* - *Au* 10	6,65	(6,45)	0,52	78
20	5,33	(5,45)	0,42	78
30	4,72	(4,52)	0,40	86
40	3,89	(3,67)	0,36	92
50	3,74	(3,61)	0,36	96
60	4,02	(3,98)	0,40	98
70	5,45	(5,43)	0,44	80
80	7,82	(7,80)	0,59	75
90	13,27	(12,90)	0,98	74
Au 100	44,06		3,18	72

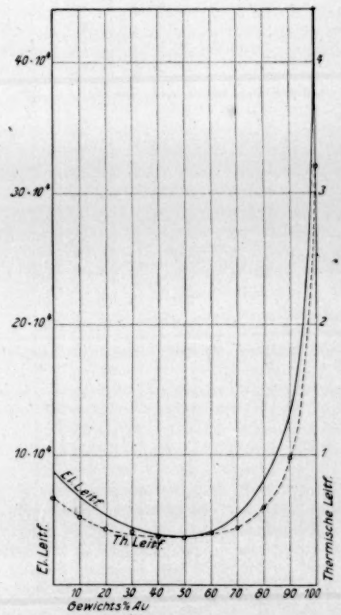


Fig. 2.

Tabelle 3.
Palladium-Platin.

Gewichtsproz.	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	λ	$\lambda/\varkappa \cdot 10^7$
100 *Pd*	8,69	0,67	77
90 *Pd*-*Pt* 10	6,56 (6,73)	0,56	85
20	5,07 (4,94)	0,44	87
30	4,43 (4,21)	0,40	91
40	4,02 (3,90)	0,38	94
50	3,79 (3,64)	0,37	97
60	3,69 (3,55)	0,34	89
70	3,80 (3,68)	0,36	95
80	4,17 (4,19)	0,42	90
90	5,20 (5,01)	0,43	83
Pt 100	9,08	0,70	77

Tabelle 4.
Platin-Gold.

Gewichtsproz.	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	λ	$\lambda/\varkappa \cdot 10^7$
100 *Au*	43,71	3,18	71
90 *Au*-*Pt* 10	9,61 (10,00)	0,76	76
20	5,49 (4,77)	0,41	85
30	5,10 (3,47)	0,30	86
40	3,03 (2,74)	0,26	93

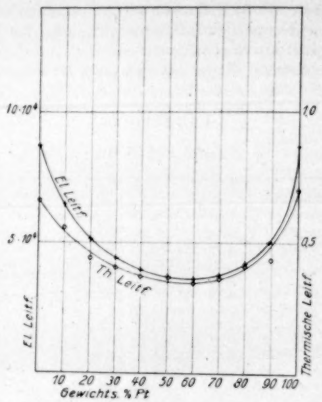


Fig. 3.

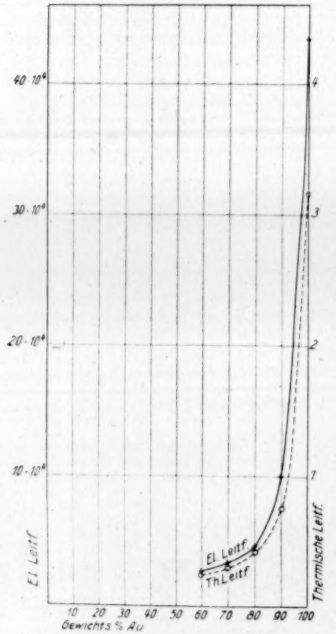


Fig. 4.

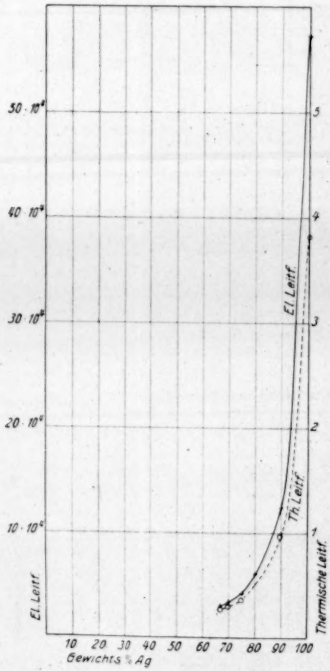


Fig. 5.

Tabelle 5.

Platin—Silber.

Gewichtsproz.	$\varkappa \cdot 10^{-4}$	λ	$\lambda/\varkappa \cdot 10^7$
100 *Ag*	57,35	4,08	69
90 *Ag*-*Pt* 10	12,72	0,98	77
25	4,23	0,38	90
30	3,22	0,31	95
33	3,05	0,30	106

Das Ergebnis ist also für alle 5 Legierungsreihen, daß das Wiedemann-Franzsche Gesetz annähernd erfüllt ist. Die Abweichungen erfolgen stets in demselben Sinn, wie es sich bisher bei allen Legierungen ergeben hat, welche Mischkristalle bilden — und solche sind alle hier untersuchten Legierungen —, daß nämlich die Wärmeleitfähigkeit nicht in demselben Grade verringert wird, wie die elektrische Leitfähigkeit, so daß also der Quotient

$$\frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{elektrische Leitfähigkeit}}$$

von dem für die reinen Metalle gültigen Wert mit steigendem Zusatz des anderen Metalles bis zu einem Maximum wächst[1]). Besonders stark ist diese Zunahme bei den Palladium-Silberlegierungen. Nach allen bisher vorliegenden Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit von Legierungen scheint es, daß für diese dieselben Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit von der Konstitution gelten, wie sie von W. Gürtler[2]) allgemein für die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen aufgestellt worden sind[3]). Doch fehlt es auf diesem Gebiet noch immer sehr an Messungen der Wärmeleitfähigkeit, namentlich für solche Legierungsreihen, in denen Verbindungen der beiden Komponenten auftreten. Es wird eine dankbare Aufgabe sein, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen; ich hoffe, über solche demnächst berichten zu können.

Diskussion.

Nernst: Ich möchte fragen, ob man nach dem Gesetz von Wiedemann und Franz alle Regeln, die für die elektrische Leitfähigkeit gelten, auch für die Wärmeleitfähigkeit annehmen kann?

Schulze: Ja.

1) Zur Begründung dieser Tatsache siehe u. a. besonders R. Schenck, Ann. d. Phys. **32**, 261, 1910; Joh. Koenigsberger, Ann. d. Phys. **35**, 27, 1911; A. L. Bernoulli, Ann. d. Phys. **35**, 168, 1911.

2) W. Gürtler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 397, 1906; **54**, 58, 1907.

3) Vergl. F. A. Schulze, Ann. d. Phys. **9**, 555, 1902.

J. F. Herm. Schulz (Hamburg), Einige Bemerkungen zur Sonnenphysik.

I. Im Jahre 1861 stellte Kirchhoff den Satz auf:

> „Die wahrscheinlichste Annahme, die man machen kann, ist die, daß die Sonne aus einem festen oder tropfbarflüssigen, in der höchsten Glühhitze befindlichen Kerne besteht, der umgeben ist von einer Atmosphäre von etwas niedrigerer Temperatur."

Die Messungen der von der Sonne ausgestrahlten Wärmemengen ergaben indessen bald, daß diese viel zu groß seien, um in einem festen Sonnenkern vom Innern durch Leitung an die Oberfläche gelangen zu können, daß vielmehr ausgedehnte, intensive Konvektionsströmungen in einer leicht beweglichen, oder gar Strahlung in einer völlig gasförmigen Masse dafür angenommen werden müsse.

In jener Zeit — 1860 bis 1885 — schätzte man die Sonnentemperatur außerordentlich hoch; Secchi ging bis zu 40 Millionen Grad, und auch Zöllner rechnete mit Millionen als Minimum. Es ist daher erklärlich, daß man auch den tropfbarflüssigen Zustand des Sonnenkerns für unmöglich und allein den völlig gasförmigen, nach einigen sogar ultragasförmigen Aggregatzustand für diskutabel erachtete.

Das Stephansche Strahlungsgesetz beseitigte jene übertriebenen Temperaturschätzungen, und heute rechnet man nur noch mit 5—6000° als Temperatur der Sonne. Auffälligerweise hat man sich bisher nicht veranlaßt gefühlt, außer den Annahmen über die Temperatur, nun auch diejenigen über den Aggregatzustand der Sonne zu revidieren. Die Astrophysik hält fast ausnahmslos daran fest: Die Sonne und alle selbstleuchtenden Weltkörper müssen völlig gasförmig sein. Man beruft sich dabei auf Moissan, der gezeigt habe, daß bei 3500° C alle irdischen Stoffe in Dampf verwandelt seien und daher die Sonne mit ihren 5—6000° nur völlig gasförmig sein könne. Man darf Moissans Untersuchungen nicht in diesem Sinne verwerten, da sie das Gegenteil bezeugen und daher Moissan selbst einen tropfbarflüssigen Sonnenkern für wahrscheinlich erklärte (C. R. **142**, S. 673). Er zeigte, daß im elektrischen Ofen alle untersuchten Stoffe verdampfen, wie auch Wasser bzw. Eis selbst unter 0° C verdampfen. Betreffs der Temperatur in seinem Ofen sagte er vorsichtigerweise nur, sie müsse 3500° C im Minimum betragen, fügte aber hinzu, sie dürfe tatsächlich höher sein und in dem Maße steigen, wie die angewandte Energie und die

Dauer der Versuche. Lummer und Pringsheim nennen 4200° als Temperatur des Bogens, was der Sonnentemperatur bereits nahe kommt. Allein diese Schätzung bezieht sich auf den freibrennenden Bogen, bei dem die zugeführte Energie sich beständig sofort in die Umgebung zerstreuen kann, während es im geschlossenen Moissanschen Ofen nicht möglich ist und die Temperatur hier daher steigen muß, bis die eintretende Schmelzung und Verdampfung des Ofenmaterials eine Grenze setzt.

Es dürfte bei den Moissanschen Versuchen vielfach die Sonnentemperatur erreicht sein, denn er hat mit Strömen gearbeitet, die 300 H.P. entsprachen und bis zu 20 Minuten in Anwendung kamen. Trotzdem wurden von 800 g Eisen nur 400 g verdampft, von 150 g Molybdän nur 56 g, von 150 g Wolfram sogar nur 25 g. Titan endlich wurde nicht einmal richtig geschmolzen, obgleich ein Teil verdampfte.

Gerade auf Moissan stütze ich mich, wenn ich an der Kirchhoff-Zöllnerschen Annahme eines tropfbarflüssigen Sonnenkernes festhalte, welcher die Möglichkeit bietet, die Sonnenphänomene in zusammenhängender, einwandfreier Weise zu erklären, während solches bei der Annahme einer völlig gasförmigen Sonne erwiesenermaßen nicht möglich war.

II. Zu einem anderen Punkte der Sonnenphysik möchte ich ebenfalls einige Worte sagen:

Man findet fast allgemein die Behauptung, die Dichte der Korona müsse bereits in geringer Höhe über der Photosphäre praktisch gleich Null sein, da verschiedene Kometen (1843 I, 1881 I und 1882 II) diese Region durchlaufen, ohne eine nachweisbare Störung erfahren zu haben (Pringsheim, S. 227, Newcomb-Engelmann, 4. Aufl., S. 330 u. 331). Ich habe bereits 1904 in der Astronom. Gesellschaft nachgewiesen, daß diese Behauptung unrichtig ist, da 1843 I und 1881 I erst nach ihrem Perihel entdeckt wurden, während 1882 II eine Kernteilung erlitt. Die einzig dastehende Lichtentwicklung von 1843 I, der am hellen Tage unmittelbar neben der Sonne mit freiem Auge an vielen Orten entdeckt wurde, läßt auf eine meteorartige starke Erhitzung infolge erlittenen Widerstandes in der Sonnenatmosphäre schließen, ähnlich wie bei 1882 II das Auftreten von Eisenlinien in seinem Spektrum nur am Tage des Perihels. 1881 I ist erst mehrere Tage nach seinem Perihel entdeckt und beobachtet.

Obgleich meine Darlegungen außer in der Vierteljahrsschrift der A.-G. auch in dieser Zeitschr. **6**, 119—123, 1905 abgedruckt wurden, hat man bisher an der unrichtigen Behauptung festgehalten und zitiert die Kometen als Beweis für die geringe Dichte in der Korona.

Man sucht auch aus gastheoretischen Gründen eine sehr rapide Abnahme der Dichte mit der Höhe in der Sonnenatmosphäre abzuleiten. Nach diesen selben theoretischen Gründen könnte die Erdatmosphäre nur etwa 12—13 km hoch sein, da O mit seiner Molekulargeschwindigkeit von 461 m nur bis 10,8 km, N mit 492 m nur bis zu 12,4 km aufsteigen könnte. Wir wissen aber, daß unsere Atmosphäre sich über 100 km, wenn einige Meteorberechnungen zuverlässig sind, sogar bis 400 km und darüber erstreckt. Bei der Sonnenatmosphäre ist daher ebenfalls eine wesentlich größere Höhenerstreckung anzunehmen, als es die reine Theorie zuzulassen scheint, und zwar um so mehr, als die höheren Schichten infolge Absorption einen viel größeren Wärmeinhalt besitzen müssen, als es der adiabatischen Kurve entspräche. Daraus folgt noch, daß Abkühlung in tieferen Niveaus (z. B. die dunklen Sonnenflecke) nicht durch absteigende, kühlere Strömungen erklärt werden können.

O. Lehmann (Karlsruhe), Kristallinische und amorphe Flüssigkeiten.

Nach Auffindung der kristallinischen Flüssigkeiten war zunächst zu untersuchen, welche Änderungen bedingt die neue Tatsache hinsichtlich der Mechanik der Flüssigkeiten. Es gibt, wie namentlich die Untersuchungen des Herrn Ch. Mauguin mit aller Exaktheit bestätigt haben, homogene kristallinische Flüssigkeiten, welche ein Raumgitter besitzen wie feste Kristalle. Was wird aus diesem Raumgitter, wenn die Flüssigkeit in Bewegung gerät, beispielsweise in wirbelnde?

Jedes Volumelement der Flüssigkeit verändert beim Fließen seine Gestalt, indem seine Punkte den hydrodynamischen Stromlinien entsprechend sich bewegen. Ein rechtwinkliges Element wird im allgemeinen in ein schiefwinkliges übergehen. Sind nun die Stromlinien für amorphe und kristallinische Flüssigkeiten dieselben und welche Änderungen erfährt beispielsweise die Lage der Achsen der Indikatrix, des Ellipsoids, welches die optische Anisotropie bestimmt? Wenn diese ursprünglich den Kanten des rechtwinkligen Volumelements parallel waren, welches wird ihre Lage relativ zu den Kanten sein, wenn sich das Volumelement infolge der Strömung schief gezogen hat?

Dies sind Fragen, mit welchen sich bisher die Hydrodynamik nicht befaßt hat, weil man die Existenz anisotroper Flüssigkeiten für ausgeschlossen hielt. Solche ist tatsächlich nicht verträglich mit den herkömmlichen auf die Avogadrosche Regel sich stützenden Theorien, welche die Moleküle der verschiedenen Modifikationen und Aggregatzustände eines Stoffes als identisch betrachten und deshalb die Änderung der Eigenschaften beim Übergang einer Modifikation in die andere auf veränderte Art der Aggregation zurückführen, z. B. bei polymorphen Modifikationen auf Veränderung der Raumgitteranordnung der Moleküle.

Würde sich nämlich beim Strömen einer anisotropen Flüssigkeit die Raumgitteranordnung, welche ursprünglich rechtwinklig sein möge, schief ziehen, so müßten sich die Eigenschaften der Flüssigkeit beständig ändern und bei fortgesetzter Strömung, z. B. im Falle von Wirbelbewegung, müßte schließlich die Raumgitterstruktur völlig zerstört, also Übergang in den amorphen Zustand bewirkt werden. Ferner befindet sich jede Flüssigkeit, wie die Brownsche Wimmelbewegung kleiner suspendierter Teilchen erkennen läßt, in beständiger unregelmäßiger Bewegung. Wenn also auch auf irgendeine Weise in einem Moment anisotrope Struktur in einer Flüssigkeit entstanden wäre, so müßte sie doch schon im nächsten Moment infolge von Strömungen und thermischer Bewegung wieder verschwunden, die Flüssigkeit also in eine amorphe übergegangen sein.

Im Gegensatz hierzu haben meine Untersuchungen ergeben, daß manche Flüssigkeiten von Natur aus (d. h. ohne Zwang durch äußere Kräfte) dauernd gleichmäßige Anisotropie zeigen und daß keinerlei Strömung dieselbe zu stören vermag.

Homogen können solche anisotrope Flüssigkeiten erhalten werden, indem man die Substanz in dünner Schicht zwischen zwei gleichorientierte anisotrope Platten bringt, durch deren molekulare Richtkraft das Auftreten von Ungleichmäßigkeiten der Raumgitterstruktur verhindert wird. Wie sowohl meine Untersuchungen, als auch die neueren (sehr eingehenden) des Herrn Ch. Mauguin gezeigt haben, ist Strömung in einer solchen Flüssigkeit, falls sie genügend leichtflüssig ist, ohne jeden Einfluß auf die optische Orientierung. Momentan nehmen die Moleküle, falls sie etwa durch die Strömung aus ihrer Richtung gedreht wurden, wieder diejenige Orientierung an, die der Struktur der begrenzenden Platten entspricht. Die Wirkung der molekularen Richtkraft erfordert also weder meßbare Zeit, noch einen Aufwand an Energie. Sie ist auch ohne jeden Einfluß auf den Verlauf der hydrodynamischen Stromlinien; die Hydrodynamik leicht flüssiger homogener kristallinischer Flüssigkeiten ist genau dieselbe wie die amorpher Flüssigkeiten.

Verdreht man die eine homogene flüssig-kristallinische Schicht begrenzenden festen Platten gegeneinander, so wird die Struktur der Schicht entsprechend schraubenförmig. Die optischen Erscheinungen werden, wie vor kurzem Herr Mauguin sorgfältig experimentell und theoretisch analysiert hat, wie zu erwarten komplizierter, das mechanische Verhalten bleibt aber ungeändert; Strömungen bedingen keine Änderungen der optischen Eigenschaften, also keine Änderung der Struktur, welche auch hier nur durch die begrenzenden Platten bestimmt wird.

Sind die begrenzenden Platten isotrop, so resultieren gewöhnlich pseudoisotrope Schichten. Eine Achse der Moleküle, die Hauptachse, stellt sich senkrecht zu den Platten, im übrigen ist die Lage, also die Richtung der Nebenachsen, eine regellose. Zwischen gekreuzten Nicols zeigt eine pseudoisotrope Schicht das Verhalten einer senkrecht zur Achse geschliffenen einachsigen Kristallplatte, auch dann, wenn der Stoff an sich zweiachsig ist, d. h. wenn er in homogener Schicht die optischen Eigenschaften eines zweiachsigen festen Kristalls aufweisen würde, wie namentlich aus den neuesten Arbeiten des Herrn P. Gaubert folgt.

Auch die Struktur derartiger pseudoisotroper (halbisotroper oder halbanisotroper) Massen wird durch Strömungen in keiner Weise geändert, selbst bei relativ zähflüssigen Stoffen wie Ammoniumoleat und Lezithin, wenn die Dicke der Schicht hinreichend gering ist. Sehr auffällig zeigt sich die Erscheinung beim Durchströmen durch Kapillaren von 0,5 bis 0,8 mm lichter Weite. Da überall die optische Achse senkrecht zur Glaswandung steht, zeigt die Flüssigkeitssäule in der Röhre zwischen gekreuzten Nicols der Achse parallele Interferenzstreifen, welche etwa denjenigen eines Babinetschen Kompensators gleichen, derart, daß der dunkle Streifen mit der Achse der Röhre zusammenfällt. Bringt man die flüssige Masse zum Strömen, so ändert sich an diesen Interferenzstreifen nichts, man sieht nur etwaige Inhomogenitäten, wie Einschlüsse von Mutterlauge, Gasblasen, schwebende feste Partikelchen usw. durch das Streifensystem hindurchwandern.

Fehlen begrenzende feste Platten, wird eine kleine Menge flüssig-kristallinischer Flüssigkeit in einer spezifisch gleich schweren amorphen Flüssigkeit freischwebend erhalten, so kann sich ebenfalls pseudoisotrope oder halbisotrope Struktur ausbilden, welche, falls die Masse homogen ist, dadurch zum Ausdruck kommt, daß der

Querschnitt ein Kreis, die Form also ein Ellipsoid oder ein Zylinder mit abgerundeten oder zugespitzten Enden wird, da rings um die Hauptachse Symmetrie herrscht.

Beim Zusammenfließen solcher homogener halbisotroper Kristalle treten häufig konische Störungen der Struktur auf, die ein eigentümliches molekulares Gleichgewicht darstellen. Dasselbe ist bestimmt durch die Achse, um welche sich die Moleküle in kegelförmigen Schichten anordnen. Auch hier bleibt Strömung ohne Einfluß, sofern nicht die Achse wandert oder durchgebogen wird, womit sich natürlich auch alle Schichten durchbiegen.

Ist die molekulare Richtkraft unzureichend, Parallelrichtung aller Hauptachsen der Moleküle zu bewirken, so bleiben, falls begrenzende feste Platten fehlen, nur Gebilde mit gestörter Struktur übrig, d. h. Kristalltropfen, bei welchen die Moleküle, wie aus den optischen Erscheinungen zu schließen ist, in konzentrischen Kreisen um eine Achse (die Symmetrieachse) gelagert sind. Diese kann sich bei Strömungen wie die Achse der konischen Störungen verschieben, verlängern und verkürzen, sowie durchbiegen (und damit das ganze System der sie umgebenden zylindrischen Schichten); sonstige Störung der Struktur findet nicht statt.

In allen diesen Fällen ist die Anisotropie nicht homogen, d. h. die Raumgitteranordnung ist an verschiedenen Stellen verschieden; nichtsdestoweniger sind aber die Eigenschaften, insbesondere Schmelzpunkt und Löslichkeit nicht wie bei polymorphen Modifikationen verschieden, sondern überall gleich. Auf keine Weise ist auch durch Strömung Übergang in den amorphen Zustand zu bewirken.

Ferner kann eine Abänderung der Struktur kristallinischer Flüssigkeiten, seien sie homogen oder inhomogen, durch magnetische Kräfte hervorgebracht werden, insofern sich die Hauptachsen der Moleküle parallel den magnetischen Kraftlinien zu richten suchen; auch bei derartig abgeänderter Struktur ist aber mechanische Strömung ohne Einfluß. Die magnetische Kraft bewirkt somit die Orientierung der Moleküle ebenfalls momentan.

Wesentliche Störungen durch mechanische Deformation lassen sich in manchen Fällen bei zäheren kristallinischen Flüssigkeiten beobachten, wenn ein richtender Einfluß begrenzender fester Schichten oder magnetischer Felder nicht vorhanden ist. Dahin gehört die Knickung der Struktur, welche im Prinzip dasselbe ist wie die künstliche Zwillingsbildung bei festen Kristallen, und die als erzwungene Homöotropie bezeichnete Erscheinung, welche darin besteht, daß die Hauptachsen der Moleküle sich senkrecht zur Fließrichtung zu stellen bestrebt sind. Auch für diese Erscheinung findet sich analoges bei festen Kristallen, speziell bei der Deformation der Metalle. Dieselbe scheint der bei Eis zu beobachtenden Erscheinung der Transkristallisation verwandt zu sein, bei welcher gleichgerichtete Trümmer mit besonders großer Kraft aneinander adhärieren, während die Adhäsion verschieden orientierter wesentlich geringer ist. Insoweit derartige Erscheinungen auftreten, muß natürlich die Hydrodynamik kristallinischer Flüssigkeiten von der amorpher Flüssigkeiten sich unterscheiden.

Ähnliches gilt für die Hydrostatik. Eine leichtflüssige kristallinische Flüssigkeit ohne Gestaltungskraft, d. h. eine solche, bei welcher die molekulare Richtkraft unzureichend ist, die Hauptachsen der Moleküle parallel zu richten, nimmt, in Ruhe befindlich, vollkommen ebene Oberfläche an, wie eine amorphe Flüssigkeit. Bei Aggregaten flüssiger Kristalle mit Gestaltungskraft wird aber die Oberfläche rauh wegen des Bestrebens der sie zusammensetzenden Kristallindividuen polyedrische Form anzunehmen.

Würde man aus einem einzelnen flüssigen Kristall dieser Art eine Kugel herausschneiden und sie in einer spezifisch gleich schweren amorphen Flüssigkeit schweben lassen, so würde sie keineswegs wie ein kugelförmiger Tropfen einer amorphen Flüssigkeit ihre Form behalten, sondern polyedrische Form, oder, falls der Kristall halbisotrop war, ellipsoidische oder zylindrische Form anzunehmen streben.

Ursache dieser Gestaltänderung ist augenscheinlich der Oberflächenspannungsdruck, welcher auch beim Umformen eines beliebig geformten amorphen Tropfens zu einer Kugel die treibende Kraft ist. Während aber bei einem solchen dieser Druck lediglich von dem Krümmungsradius abhängt, ist bei dem Kristalltropfen anzunehmen, auch die Struktur sei von Einfluß, denn sonst müßte die Kugel, deren Krümmung ja überall dieselbe ist, ihre Form behalten.

Man hat freilich angenommen, bei Kristallen sei die Oberflächenspannung auf verschiedenen Stellen der Oberfläche verschieden, was ebenfalls eine Abweichung von der Kugelform bedingen könnte. Derartige Verschiedenheiten der Oberflächenspannung müßten aber kontinuierliche Strömungen im Tropfen hervorbringen, was mit den Sätzen der Thermodynamik in Widerspruch steht; auch mit der Erfahrung, insofern von solchen Strömungen nichts zu bemerken ist, und mit der Eötvösschen Regel, da dann das Molekulargewicht von der Richtung abhängig sein müßte, was keinen Sinn hat.

Früher glaubte ich Anisotropie der Expansivkraft als Ursache betrachten zu können, doch

auch dies ist nicht möglich, da die Expansivkraft durch die in gleicher Weise anisotrope Kohäsion im Gleichgewicht gehalten wird, somit nicht zur Wirkung gelangen kann.

Demgemäß kann man also sagen, die Gestaltungskraft flüssiger Kristalle beruht auf Abhängigkeit des Oberflächenspannungsdrucks von der Struktur und wirkt in der Weise, daß die von diesem herrührende potentielle Energie ein Minimum zu werden sucht. Da für eine ebene Oberfläche der Oberflächenspannungsdruck Null ist, so strebt also ein Kristalltropfen einer von ebenen Flächen begrenzten Form zu, die sich berechnen ließe, wenn die Abhängigkeit des Oberflächenspannungsdrucks von der Struktur und diese selbst bekannt wären. Die begrenzte Zahl möglicher Kristallformen ergibt sich aus der begrenzten Zahl regelmäßiger Strukturen.

Als wesentliche Vereinfachung käme dabei in Betracht, daß (wenigstens bei zäheren Kristallen) nicht auch umgekehrt die Struktur vom Oberflächenspannungsdruck abhängt, sondern selbst große flüssige Kristalle, trotz verschiedenartiger Krümmung der Oberfläche, zwischen gekreuzten Nicols einheitliche Auslöschung zeigen.

Eine direkte Messung des Oberflächenspannungsdrucks mittels üblicher Methoden (z. B. mittels Kapillarröhren) ist freilich unmöglich, da die Kuppe der Flüssigkeit eine pseudoisotrope Schicht (event. mit konischen Störungen) darstellt. Die Moleküle haben nämlich stets das Bestreben, an der Grenze gegen Luft, ganz wie an der Grenze gegen eine amorphe feste Platte, sich so zu richten, daß ihre Hauptachse zu der Grenzfläche senkrecht steht.

Jedenfalls läßt sich aber die Gestaltung der Kristalltropfen auf Grund der Annahme einer Abhängigkeit des Oberflächenspannungsdrucks von der Struktur leicht verstehen. Wäre beispielsweise eine Kugel aus halbisotroper Masse gegeben, bei welcher der Oberflächenspannungsdruck am Äquator (d. h. in der zur Hauptachse senkrechten Ebene) größer wäre als an den Polen, so müßte sich an letzteren die Oberfläche unter gleichzeitigem Zusammenschrumpfen der äquatorialen Zone so lange vorwölben, bis der infolge der verstärkten Krümmung geweckte stärkere Oberflächenspannungsdruck daselbst dem durch Verminderung der Krümmung verkleinerten Oberflächenspannungsdruck am Äquator das Gleichgewicht hielte. Die resultierende Form würde also ein Ellipsoid oder ein Zylinder mit abgerundeten oder zugespitzten Enden werden müssen, wie es tatsächlich der Fall ist. Ist der flüssige Kristall nicht halbisotrop, sondern etwa von oktaedrischer oder kubischer Struktur, so werden statt zwei Polen deren sechs bzw. acht auftreten, es entsteht ein Oktaeder bzw. ein Würfel, dessen Ecken und Kanten um so mehr gerundet sind, je mehr der Oberflächenspannungsdruck auf die Struktur einzuwirken vermag, d. h. je leichtflüssiger der Stoff ist. Bilden sich, wie es in der Nähe des Übergangs in die isotrope Schmelze gewöhnlich geschieht, isotrope Tröpfchen im Innern eines flüssigen Kristalls, so müßten diese eigentlich dieselbe Form annehmen. Hier bilden sich aber regelmäßig konische Störungen der Struktur aus, die es verhindern.

Soweit sich die Formen flüssiger Kristalle und deren molekulare Struktur feststellen lassen, dürfte es möglich sein, die Abhängigkeit des Oberflächenspannungsdrucks von der Raumgitterstruktur mit einiger Zuverlässigkeit zu ermitteln und so eine physikalische Grundlage der Kristallographie zu schaffen, denn im Prinzip wird ähnliches auch für feste Kristalle gelten.

Aus der Gesamtsitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe:

F. Haber (Karlsruhe), Elektronenemission bei chemischen Reaktionen.

Die Elektronenemission bei chemischen Reaktionen ist ein Gegenstand, den die Wissenschaft bisher kaum kennt. Aber das Thema steht in Beziehung zu Fragen des Faches, die der erste Vertreter der physikalischen Chemie an dieser Karlsruher Hochschule, Lothar Meyer, vor langer Zeit behandelt hat. So erscheint es naheliegend, vor dieser Versammlung Ergebnisse einschlägiger Untersuchungen mitzuteilen, welche meinen Freund und Mitarbeiter Dr. G. Just und mich ziemlich lange beschäftigt haben.

Annähernd so alt wie der moderne Begriff der chemischen Elemente ist auch der Gedanke, daß ihre große Zahl nicht die letzte Grundform der Materie darstellt, sondern daß sich die Atome unserer Elemente aus einfacheren Gebilden, ja vielleicht aus einem einheitlichen Grundstoff aufbauen. Auf diesem geistigen Boden ist die Erkenntnis von dem Gruppenzusammenhang der chemischen Elemente entstanden, die in ihrem periodischen System zum Ausdruck gelangt. Die glänzenden Erfolge dieses Systems, die seiner Aufstellung rasch folgten, die Entdeckung der vorausgesagten Elemente Skandium, Gallium und Germanium, haben den Familienzusammenhang der chemischen Grundstoffe schon vor 40 Jahren über jeden Zweifel hinausgerückt. Aber für die Frage, welche innere Beschaffenheit der Elementaratome diesen Zusammenhang bedingte, fehlten der Chemie im vorigen Jahrhundert die zu erfolgreicher Bearbeitung unentbehrlichen

Kenntnisse. Ein großer Fortschritt wurde um die Wende des Jahrhunderts durch die Erkenntnis gemacht, daß die negative Elektrizität aus diskreten einander gleichen Teilchen einer feineren Materie, den Elektronen, besteht, welche durch die verschiedensten physikalischen Hilfsmittel, nämlich durch elektrische Kräfte, durch kurzwellige Bestrahlung und durch hohe Temperatur zum Austritt aus den Stoffen gebracht werden können. Die Beobachtungen an Spektrallinien im magnetischen Felde bewiesen, daß die Schwingungen solcher Elektronen im Atom die Ursache der Linienspektra sind. Dieser Komplex von Tatsachen nötigte zu der Vorstellung, daß die Elektronen Bausteine der Elementaratome sind und weckte sogar die Hoffnung, das Grundproblem des Zusammenhanges der Elemente durch die Auffassung der Atome als Einlagerungen verschieden zahlreicher und verschieden angeordneter Elektronen in dieselbe positive Grundsubstanz zu lösen. Nun ist in den letzten Jahren wohl klar geworden, daß der innere Aufbau des Atoms an Mannigfaltigkeit dem Aufbau der Moleküle aus Atomen nichts nachgibt. Wir sind unter diesen Umständen noch recht weit davon entfernt, die chemischen Unterschiede der Elemente auf Zahl- und Bewegungsunterschiede in dieselbe positive Grundmaterie eingelagerter Elektronen erklären zu können. Wir können vorerst nur versuchen, die Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen in Gruppen aufzulösen, von denen einige den Schwingungen ausgezeichneter Elektronen im Atomverbande, andere den Eigenschaften der positiven Reste zugeschrieben werden, die bei den einzelnen Elementen vorerst individuell verschieden bleiben. Schon von diesem beschränkten Eindringen in den Atombau ist aber außerordentlich viel zu gewinnen. Erfolge sind bisher vorzugsweise auf dem Gebiet der Zustandseigenschaften der Stoffe zu verzeichnen. Aber auch für die Reaktionslehre darf man sich großen Nutzen versprechen, da es ganz den Anschein hat, daß die Quelle der Affinität in den Eigenschaften gewisser ausgezeichneter Elektronen gelegen ist.

Es gibt eine Klasse von chemischen Reaktionen, bei denen der innere Aufbau des Atoms aus elektrischen Teilen bei der Beobachtung unmittelbar zutage tritt. Bei den radioaktiven Verwandlungen nämlich haben wir Erscheinungen vor uns, in denen der explosive Zerfall der Atome Schwärme von Elektronen als β-Strahlen neben solchen von positiver Materie (α-Strahlen) von der Zerfallsstelle wegtreibt. Diese radioaktiven Veränderungen sondern sich indessen bisher von den chemischen Umsetzungen dadurch vollständig ab, daß sie freiwillig ohne unser Zutun geschehen und durch keine Einwirkung, welche wir auszuüben vermögen, in ihrem Verlaufe beeinflußt werden. Auf der anderen Seite sind die uns geläufigen chemischen Reaktionen zwar häufig von elektrischen Erscheinungen begleitet, aber keine dieser Erscheinungen ist so geartet, daß man aus ihr eine ähnliche Beteiligung der zum Atombau gehörigen Elektronen an der chemischen Umsetzung hätte herleiten mögen. Die Ladungsaufnahmen und -abgaben, von denen die Elektrochemie der wäßrigen Lösungen und Schmelzen handelt, lassen sich zwar als Elektronenaussendung darstellen. Aber diese Elektronen werden dabei der Beobachtung nicht zugänglich. Sie verkehren nur zwischen den Atomen unter der Wirkung von Kräften, welche keineswegs denen gleich zu setzen sind, durch die sie vom Atomverband freikommen. Die Beschreibung der elektrolytischen Vorgänge als Elektronenphänomene ist deshalb für die Sache so wenig wesentlich, daß sich das ganze große Gebiet dieser Veränderungen ohne Kenntnis von der materiellen und diskreten Natur der negativen Elektrizität in umfassender Weise hat aufklären lassen.

Näher gelegen scheinen den radioaktiven Phänomenen diejenigen Fälle, in welchen chemische Umsetzungen von Gasen ein Leitvermögen in der Gasmasse hervorrufen oder Umsetzungen fester oder flüssiger Stoffe einen benachbarten Gasraum leitend machen. Man wird in diesem Zusammenhange zunächst an die Flammen denken, unter denen dem Chemiker die Bunsenflamme am nächsten liegt. Der Innenkegel der Bunsenflamme ist ein Gebiet, in welchem unter der Wirkung der dort stattfindenden stehenden Explosion des Leuchtgases mit einer unzureichenden Luftmenge eine sehr reichliche Erzeugung geladener Teilchen stattfindet, von denen die negativen nach ihrer Beweglichkeit beurteilt, zum mindesten teilweise Elektronen sein müssen. Hier würde unzweifelhaft Emission von Elektronen als Folge der chemischen Veränderung anzunehmen sein, wenn nicht in diesem Innenkegel zugleich eine Temperatur von rund 1500° C herrschte, von der wir wissen, daß sie an sich befähigt ist, Elektronen zum Austritt aus dem Atomverbande zu bringen. Nun kann man freilich einwenden, daß die Temperatur allein diese Elektronenemission nicht bedingen kann, weil ihr weiterer Anstieg auf dem Gasweg vom Innenkegel zum Außenkegel der Bunsenflamme die verhältnismäßige Anzahl der geladenen Teilchen nicht vermehrt, sondern vermindert. Aber die Sache bleibt dennoch zweifelhaft, weil in der Explosionszone des Innenkegels Zwischenprodukte der

Verbrennung entstehen mögen, welche in dem anschließenden Gebiet zwischen beiden Kegeln fehlen und eine besonders starke thermische Elektronenemission aufweisen könnten. Bei gewöhnlicher Temperatur gibt es zahlreiche Reaktionen fester und flüssiger Stoffe, die in einem benachbarten Gasraume Leitvermögen hervorrufen. Sie liefern freilich als negative Elektrizitätsträger keine Elektronen, sondern Ionen, aber man könnte sich vorstellen, daß diese negativen Träger aus Elektronen, die vom Atom hergegeben werden, durch sekundäre Anlagerung neutraler Massenteilchen entstehen. Doch der Zusammenhang ist hier in den klaren Fällen ganz anders. Wir haben an der Grenze von Gas und fester oder flüssiger Substanz eine geladene Schicht, und deren Bruchstücke werden in den Gasraum zum Teil hinausgeschleudert, wenn eine heftige Reaktion die Oberfläche plötzlich mechanisch zerreißen läßt. Von dem Erscheinungskreis abgesehen, der im Fortgang dieses Vortrages behandelt wird, ist meines Wissens kein Fall eines Vorganges bei gewöhnlicher Temperatur bekannt, in welchem die Aussendung von Elektronen als ein unmittelbarer Teil der chemischen Umsetzung deutlich gekennzeichnet wäre.

So stehen sich radioaktive Verwandlungen und gewöhnliche chemische Umsetzungen durch eine Kluft getrennt gegenüber. Der Gedanke an eine Verknüpfung kann als die Aufnahme einer alten Idee bezeichnet werden, die Lothar Meyer zu einer Zeit ausgesprochen hat, als die Fassung in der hier gegebenen Art noch nicht möglich war. Ihn beschäftigte die Frage, ob die chemische Umsetzung ihrem vollen Wesen nach dadurch dargestellt wird, daß wir dieselben Atome in einer chemischen Gleichung auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens verschieden anordnen. Zu seiner Zeit gab es außer den unveränderlichen Atomen nur den Äther, und die Frage nahm deshalb die spezielle Gestalt an, ob der Äthergehalt der Umsetzungsprodukte mit dem der Ausgangsstoffe gleich oder durch eine wägbare Differenz davon unterschieden sei. Die Frage ist dann insbesondere von Landolt eingehend mit dem Ergebnis studiert worden, daß eine wägbare Differenz dieser Art sich nicht nachweisen läßt. Aber schon bei Landolt wandelt sich die Fragestellung, indem nicht mehr der Äther, sondern die Elektronen als die Ursache des möglichen Unterschiedes angesehen werden. Durch den Nachweis von Umsetzungen, bei denen eine Emission von Elektronen stattfindet, wird die Frage bejahend in dem Sinne beantwortet, daß auch bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen die veränderte Gruppierung derselben Atome auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung nicht immer eine vollständige Beschreibung der Veränderung abgibt. Fassen wir die Bedingungen etwas näher ins Auge, denen eine Elektronenemission bei chemischen Reaktionen unterworfen sein wird, so liegt zunächst nahe, daran zu denken, daß die Reaktionsenergie beim Zerfall eines Atomgewichts Radium von der Größenordnung 10^{11} g Kalorien ist. Die gesamte Energieänderung, welche sich bei der chemischen Verbindung zweier einwertiger Elemente zu einem Molekulargewicht einer binären Verbindung im Höchstfalle zeigt, beträgt etwa 10^5 g Kalorien und ist mithin eine Million mal geringer. Die Energie des Radiumzerfalls reicht aus, um die Elektronen nahezu mit Lichtgeschwindigkeit, die außerordentlich viel trägeren α-Teilchen noch immer mit etwa 20000 km Geschwindigkeit in der Sekunde zu entsenden. Bei dem radioaktiven Zerfall liegt die Sache im wesentlichen so, daß der ganze Betrag der Energieänderung bei der Reaktion in der kinetischen Energie der abfliegenden Gebilde steckt. Wir wollen einmal dieselbe Annahme für die chemischen Reaktionen machen und nach den Strahlen negativer Elektrizität fragen, welche wir erhalten, wenn von jedem Molekül der entstehenden Verbindung ein Elektron abfliegt, das die ganze Bildungsenergie mit sich fortnimmt. Bei einer Bildungsenergie des entstehenden Stoffes von 10^5 g Kalorien für das Molekulargewicht entfallen auf das einzelne Molekül $6{,}5 \cdot 10^{-12}$ erg. Damit 1 Elektron von der Masse $0{,}9 \cdot 10^{-27}$ g diesen Energiebetrag als lebendige Kraft mit sich fort trägt, muß es eine Geschwindigkeit von 1200 km in der Sekunde besitzen. Elektronen von dieser Geschwindigkeit stellen aber ganz weiche Strahlen dar, welche schon durch eine verzögernde Kraft von 4 Volt am Fortgehen gehindert werden und wegen ihres geringen Durchdringungsvermögens in materiellen Schichten, welche dem Ursprungsorte benachbart sind, mit der größten Leichtigkeit stecken bleiben. Nun wissen wir freilich nicht, ob sich die einzelnen Moleküle gleichartig verhalten werden. Es mag auch sein, daß die Geschwindigkeiten der ausgesandten Elektronen ein Geschwindigkeitsspektrum darstellen, in welchem auch rascher bewegte Teile nicht fehlen. Vielleicht geben überhaupt nur Atome, deren innerer Zustand im Reaktionsmomente besonders bevorzugt ist, eine Emission von Elektronen, die dann etwas größere Geschwindigkeit haben. Aber auf alle Fälle wird man der eben erwähnten zahlenmäßigen Überlegung entnehmen, daß man nur ganz weiche Strahlen von einiger Stärke, und auch diese nur bei den Reaktionen, erwarten darf, die mit besonders hoher Energieänderung verlaufen.

Fassen wir nun die Bedingungen etwas näher ins Auge, die man der Natur der Sache nach innehalten muß, um solche Strahlen zu finden, so ist zunächst klar, daß die weichen Elektronenstrahlen gar nicht bis zu einer Elektrode vordringen werden, an welcher man sie auffangen und nachweisen kann, wenn sie auf ihrem Wege von der Entstehungsstelle dorthin irgendein dichteres Medium zu durchsetzen haben. Diese Überlegung führt auf den Gedanken, hochverdünnte Gase untereinander reagieren zu lassen. Aber auf diese Weise käme man nicht über das Ergebnis hinaus, welches die Flammen unter gewöhnlichem Druck liefern, weil die große Energieänderung an der Reaktionsstelle notwendigerweise die Masse auf hohe Temperatur bringt. Um dies zu verhüten, muß man ein hochverdünntes Gas auf einen flüssigen oder festen Stoff von bedeutender Wärmekapazität einwirken lassen. Das Ergebnis des Versuches wird sonst immer durch den Zweifel getrübt bleiben, ob nicht eine gewöhnliche thermische Elektronenemission vorliegt. Die Verwendung fester Körper bietet dabei Schwierigkeiten, denn man muß die Oberfläche bei dem niederen Versuchsdrucke beständig erneuern, wenn sich nicht alsbald eine Haut der Reaktionsprodukte bilden soll, in der die Strahlen stecken bleiben müssen. Damit kommt man auf die Reaktion von Flüssigkeiten mit hochverdünnten Gasen. Bei der Auswahl der Flüssigkeit ist dann zu erwägen, daß ihr Dampfdruck so klein wie möglich sein muß, und daß sie anderseits nicht etwa erst mit dem Gase reagieren darf, nachdem es sich gelöst und in der Flüssigkeit verbreitet hat. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Stoffe, welche diesen Bedingungen genügen und zugleich imstande sind, mit Gasen Umsetzungen von großer Reaktionsenergie zu liefern, finden wir in der Legierung der Metalle Kalium und Natrium und in zahlreichen Amalgamen. Dann läßt sich noch als unedelster Stoff mit größter Reaktionsenergie das Cäsium hinzunehmen, welches ganz dicht über Zimmertemperatur noch flüssig ist. Der besondere Zustand der Elektronen in den Metallen macht diese für den Versuchszweck noch empfehlenswerter. Dies sind die Stoffe, welche in den Kreis der Untersuchung gezogen worden sind.

Um sich über den Gegenstand experimentell zu unterrichten, sieht man zweckmäßig zunächst von der Verwendung sehr niedriger Drucke ab und untersucht das Verhalten der metallischen Flüssigkeiten in Gasen, die sich unter atmosphärischen Bedingungen befinden. Elektronen werden in diesem Falle nicht gefunden werden können, da sie beim Austritt in den Gasraum sich an Gasmoleküle anlagern. Aber man kann die Bedingungen feststellen, unter denen negative Elektrizitätsträger im Gase auftreten und daraus lernen, wie man den Versuch später im Vakuum einzurichten hat. Wenn man die flüssige Legierung von Kalium und Natrium durch eine Metallkapillare entsprechend dieser Überlegung langsam in einen mit Gas von gewöhnlichem Druck erfüllten Raum tropfen läßt, so daß ihre Oberfläche sich unablässig erneut, so findet man so lange keine elektrische Erscheinung, als der Gasraum mit den chemisch indifferenten Gasen Wasserstoff oder Stickstoff gefüllt ist. Wenn man aber diese unwirksamen Gase mit kleinen Mengen anderer verunreinigt, die lebhaft auf die flüssige Metallegierung einwirken, so läßt sich ein elektrischer Strom erhalten, indem man den negativen Pol einer Stromquelle an die metallene Tropfkapillare legt und den positiven mit einer Hilfselektrode verbindet, die sich einige Millimeter von dem Tropfen entfernt in dem Gasraum befindet. Kehrt man die Pole um, so ist keinerlei elektrische Wirkung mehr wahrzunehmen. Daraus sieht man, daß durch die Reaktion negative Träger, und nur solche, in den Gasraum getrieben werden. Bei diesen Versuchen muß man stets vermeiden, dicke Massen von Reaktionsprodukten entstehen zu lassen. In der Wahl der chemisch aktiven Gase, die man dem indifferenten Stickstoff oder Wasserstoff beimengt, kann man sich sehr frei bewegen. Die Erscheinung tritt auf, sowohl wenn man Wasserdampf verwendet, als wenn man Chlorwasserstoffgas, Joddampf oder Sauerstoffgas benutzt. Auch die komplizierteren Dämpfe des Thionylchlorids und des Phosgens lassen sich verwenden. Ja beim Phosgen ist der Effekt am stärksten. Wählt man statt der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium die Amalgame des Cäsiums, des Kaliums oder Lithiums, so ist sie schwächer und innerhalb der Reihe der Amalgame selbst nimmt ihre Intensität vom Cäsium über das Kalium zum Lithium, also in der Reihenfolge der chemischen Aktivität, stark ab. Beim Lithiumamalgam spielt die Erscheinung mit dem Beobachter, der sie noch nicht näher kennt, ein Versteckspiel. Sie tritt oft bei der Zufügung des verunreinigenden Gases, etwa des Joddampfs zum Stickstoff, auf, um sofort wieder zu verschwinden. Beim näheren Zusehen stellt sich dann heraus, daß das Verschwinden erfolgt, sobald der Teildruck des Joddampfes, eine gewisse Grenze, die recht tief liegt, überschritten hat. Die weitere Verfolgung dieses Punktes lehrt, daß es in allen Fällen ein bestimmtes Gebiet der Teildrucke gibt, dessen Grenzen die chemisch einwirkenden

Gase nicht überschreiten dürfen, wenn der Effekt nicht stark nachlassen oder ganz aufhören soll. Ein Stoff, bei welchem die Reaktionsfähigkeit schon vergleichsweise klein geworden ist, wie das Lithiumamalgam, gibt deswegen mit reaktionsfähigen Gasen die Erscheinung überhaupt nicht mehr, wenn der Teildruck des reagierenden Dampfes nicht sorgfältig eingestellt wird.

Um zu prüfen, ob diese Aussendung negativer Träger wirklich darauf beruht, daß Elektronen im Augenblicke der Umsetzung ausgesandt werden, läßt man das indifferente Gas weg und leitet den reaktionsfähigen Dampf bei sehr niedrigem Druck durch einen Raum, in welchen das flüssige Metall langsam durch eine Metallkapillare eintropft. Eine Vorrichtung dazu ist hier aufgestellt (Demonstration). Der Apparat weist gegenüber der Tropfstelle in einigen Millimetern Entfernung eine Silberplatte auf, welche mit dem Elektrometer verbunden ist. Es sind zwei seitliche Schenkel angesetzt, von denen der eine, den wir den Vorratsschenkel nennen wollen, vor der Zusammenstellung des Apparates in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen einen kleinen Vorrat der Substanz erhalten hat, die später auf das tropfende Metall einwirken soll. Außerdem ist ein kleiner magnetischer Hammer darin angeordnet, dessen Fall das Kügelchen in dem ausgepumpten Gefäß zerbricht. Der zweite seitliche Schenkel, den wir die Vorlage nennen wollen, steht zugleich mit der Quecksilberluftpumpe in Verbindung. Er wird beim Versuch dauernd in einem Bade von flüssiger Luft gehalten. Infolgedessen destilliert der reagierende Dampf aus dem Vorratsschenkel, dessen Temperatur durch ein Luftbad geregelt wird, durch den Tropfraum in die Vorlage hinüber. Das Luftbad soll im allgemeinen zwischen — 80 und — 160° C gehalten werden. Läßt man nun z. B. Kaliumnatriumlegierung aus einer Silberkapillare in den leergepumpten Apparat tropfen, so bemerkt man an dem Elektrometer keinen Ausschlag. Auch wenn man eine positive oder negative Spannung von 10 Volt an die Tropfkapillare legt, bleibt das Elektrometer völlig in Ruhe, solange keine Destillation durch den Tropfraum hindurch erfolgt. Läßt man aber jetzt aus dem Vorratsschenkel, der auf — 100° C oder noch tieferer Temperaturen gehalten wird, Phosgen in großer Verdünnung durch den Tropfraum destillieren, so beobachtet man, ohne irgendwelche elektrischen Kräfte anzulegen, daß das Elektrometer kräftig ausschlägt und eine negative Ladung von rund 1 Volt annimmt. Damit haben wir die gesuchte Erscheinung vor uns, denn wir sehen, daß ein Strahl negativer Elektrizität von der Tropfenoberfläche, an welcher die Reaktion stattfindet, in die Umgebung hinausgeht. Die Erscheinung vollzieht sich unter Ausschluß allen Lichtes, und der chemische Umsatz ist so gering, daß er den Tropfen höchstens um 2° C erwärmen kann.

Aber man kann einwenden, daß die negativ geladenen Teilchen nicht Elektronen sein müssen, sondern aus gewöhnlicher Materie bestehen können, die aus unbekannter Ursache von der Tropfenoberfläche abfliegt. Diesem Einwand begegnet die Beobachtung des Einflusses, den ein schwaches magnetisches Feld auf den Vorgang übt. Um das Feld hervorzubringen, sind zwei Drahtspulen vorhanden, die den Tropfraum zwischen sich fassen. Der magnetische Kraftfluß durch diese Drahtspulen trifft senkrecht auf die Verbindungslinie von Tropfen und Auffangeplatte, also auf die Richtung des elektrischen Stromes. Die Wirkung dieses Kraftflusses auf die Erscheinung läßt sich quantitativ vorausberechnen, wenn man den Tropfen in erster Annäherung als eine zweite Platte betrachtet, die parallel zu der Auffangeplatte liegt. Die Berechnung ist von J. J. Thomson vor längerer Zeit angestellt und benutzt worden, um nachzuweisen, daß der negative Strom, der im Vakuum von einer ultraviolett belichteten Platte ausgeht, aus Elektronen besteht. Die Rechnung ergibt, daß dieser Strom durch schwache magnetische Kräfte vermindert bzw. aufgehoben wird, wenn seine Träger Elektronen sind, während negativ geladene Wasserstoffatome als Stromträger eine mehr als 40 mal stärkere magnetische Kraft, alle anderen körperlichen Träger aber noch größere Kräfte verlangen. Es ist das eine dem Physiker wohlbekannte Methode, um an elektrisch im Vakuum fortgetriebenen Teilen das Verhältnis von Ladung zu Masse zu bestimmen, welches für Elektronen einen völlig exzeptionellen Wert besitzt. Das Experiment hat nun ergeben, daß in dem eben geschilderten Versuche mit Phosgen und Kaliumnatriumlegierung bei wechselnder negativer Ladung der Tropfkapillare immer mit großer Annäherung der Wert des Verhältnisses herauskommt, den unter allen Stoffen lediglich die Elektronen besitzen. Wir haben also hier wirklich eine Reaktion vor uns, bei welcher die in Umsetzung begriffene Masse so lange Elektronen ausschleudert, bis sie eine positive Ladung von rund 1 Volt angenommen hat, deren elektrostatische Wirkung dann die Elektronen zurückhält. Es liegt nahe, des weiteren nach der Elektrizitätsmenge zu fragen, die in Form von Elektronen bei diesem Vorgange im Höchstfall aufgefangen wird. Diese Menge läßt sich bestimmen, indem man an die Tropfkapillare eine

beschleunigende (negative) Spannung von einigen Volt legt. Die Elektronenabgabe, welche die Entstehung eines Tropfens begleitet, erreicht schon ihren Höchstwert bei einer Ladung der Kapillare auf etwa 4 Volt. Verbindet man das Elektrometer mit einer sehr großen Kapazität, so kann man dann die ganze Elektrizitätsmenge, die ein einzelner Tropfen abgibt, auffangen und messen. Dabei ist der Wert $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Coulomb mit Kaliumnatriumtropfen von 3 mm Durchmesser im Phosgendampf beobachtet worden. Wenn die Entstehung eines Chlorkaliummoleküls immer ein Elektron zur Aussendung bringt, so berechnet sich leicht, daß der Tropfen an seiner Oberfläche $0{,}8 \cdot 10^{12}$ Moleküle Chlorkalium entstehen lassen muß, um diese Elektrizitätsmenge zu liefern. Nun haben die Tropfen, um die es sich hier handelt, eine so große Oberfläche, daß 100 mal mehr Chlorkaliummoleküle notwendig sind, um sie gleichförmig mit einer Chlorkaliumschicht von molekularer Dicke zu überziehen. Wenn wir also wirklich alle ausgesandten Elektronen auffangen, so dürfte sich bei der Reaktion nur ein kleiner Bruchteil der Tropfenoberfläche mit einer Salzschicht von molekularer Dicke bedecken. Diese Annahme ist überaus unwahrscheinlich. Wohl bleibt der Tropfen der flüssigen Legierung blank; aber wir müssen doch jedenfalls annehmen, daß eine Haut von mehreren Molekül-durchmessern Dicke sich auf ihm bildet. Die Zeit, die der Tropfen an der Mündung der Kapillare hängen kann, ehe er in dem destillierenden hochverdünnten Phosgendampf matt wird, müßte sonst außerordentlich viel länger sein, als es der Beobachtung entspricht. Wenn also jedes Chlorkaliummolekül bei seiner Entstehung ein Elektron aussendet, so müssen wir annehmen, daß nur ein kleiner Bruchteil von diesen Elektronen an die Auffangeplatte gelangt. Ob die anderen in der Haut stecken bleiben, die gleichzeitig mit ihrer Aussendung entsteht, ob die lebendige Kraft, mit der sie die Molekülgrenze verlassen, nicht ausreicht, um die elektrostatischen Kräfte zu überwinden, die das abgeflogene Elektron in der allernächsten Nähe des Atoms sehr stark bremsen und zum aussendenden Molekül zurückzubringen streben, oder ob schließlich überhaupt nur bevorzugte Chlorkaliummoleküle unter Elektronenemission gebildet werden, das sind Fragen, die sich im Augenblicke nicht entscheiden lassen. Benutzt man statt der Kaliumnatriumlegierung das Cäsium dicht über seinem Schmelzpunkte, so findet man die freiwillige Aufladung anderthalbmal höher und die abgegebene Menge negativer Elektrizität für einen Tropfen fast zehnmal größer, aber gleichzeitig beobachtet man, daß die Oberfläche des Tropfens gleichmäßig das Aussehen schwarzgrünen Glases annimmt, so daß sicherlich auch hier die Elektronen, welche wir auffangen, einer viel geringeren als der wirklich entstehenden Masse des Cäsiumsalzes äquivalent sind.

Wenn wir statt des Phosgens das Brom verwenden, so finden wir wiederum bei der Benutzung der Kaliumnatriumlegierung durch Beobachtung im magnetisch-elektrischen Felde, daß die zahlreich ausgesandten negativen Träger Elektronen sind. So liegt der Schluß nahe, daß in all den Fällen, in denen wir bei gewöhnlichem Drucke das Auftreten negativ geladener Träger im Gasraume wahrnehmen, beim Vakuumversuch Elektronenstrahlen erscheinen. Aber die nähere Untersuchung zeigt, daß die Annahme nicht zutrifft. Schon wenn wir bei diesem Versuche das Brom durch das schwächer wirksame Jod ersetzen, zeigt sich ein verändertes Bild. Von einer freiwilligen Aufladung ist nichts mehr wahrzunehmen. Es bedarf vielmehr einer kleinen beschleunigenden Spannung, die bei der Kaliumnatriumlegierung 1,3 Volt, beim Cäsium 0,4 Volt beträgt, um negative Träger nach der Auffangeplatte zu bringen, und wenn wir unter Verwendung der Kaliumnatriumlegierung den Strom dieser Träger der Einwirkung des magnetischen Feldes unterwerfen, so finden wir ihn merklich schwerer ablenkbar, als es ein reiner Elektronenstrom sein dürfte. Ersetzen wir aber die Kaliumnatriumlegierung durch die chemisch viel weniger reaktionsfähigen verdünnten Amalgame des Cäsiums, Kaliums und Natriums, so erweisen sich Magnetfelder, die einen Elektronenstrom völlig ablenken, als unwirksam. Zusammenfassend können wir also die Erscheinungen dahin beschreiben, daß wir bei der Einwirkung der unedelsten Metalle auf die chemisch wirksamsten Gase freiwillige Aufladung und Abgabe von Elektronen beobachten. Mit sinkender Verwandtschaft der beteiligten Stoffe wird zunächst sowohl die freiwillige Aufladung wie die Zahl der abgegebenen Elektronen kleiner. Dann gesellen sich schwerere negative Träger den Elektronen zu. Auf der nächsten Stufe erscheinen nur noch diese geladenen materiellen Teilchen, zu deren Aussendung es kleiner beschleunigender Spannungen (unter 2 Volt) bedarf. In derselben Reihenfolge der Verwandtschaft wird mit der sinkenden Stärke des Effekts seine Auffindung schwieriger.

Diese Gruppe von Erscheinungen weist mit der Elektronenaustreibung durch Belichtung manchen Berührungspunkt auf. Die Tatsache, daß nur negative Teilchen abgegeben werden, daß der Vorgang der Aussendung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, daß die Werte der

freiwilligen Aufladung nahezu übereinstimmen und schließlich, daß der Zusammenhang der beschleunigenden Spannung und der Stärke des dadurch bedingten Elektronenstromes den gleichen Charakter hat, machen diese Ähnlichkeit augenscheinlich. So könnte man vielleicht daran denken, daß in den Fällen, in welchen Elektronenemission bei dem chemischen Vorgang beobachtet wird, eine Lichtwirkung sich heimlich einschleicht. Weiß man doch, daß die unedlen Metalle mit reagierenden Gasen Lumineszenzerscheinungen geben können. Der Ausschluß fremden Lichtes bei der Beobachtung des Reaktionseffektes bietet keine Gewähr dafür, daß das tropfende Metall nicht etwa selbst leuchtend wirkt. Dieses Lumineszenzlicht könnte dann die Emission der Elektronen bewirken. Aber diese Vermutung wird durch den Versuch widerlegt. Nicht nur vermag das Auge niemals eine Spur solchen Leuchtens zu erkennen, auch die photographische Platte verrät nichts davon. Wenn man den Tropfraum mit einem Quarzfenster versieht, und unmittelbar davor eine Marke und eine hochempfindliche photographische Platte bringt, so bildet sich diese Marke auch bei stundenlangem Eintropfen von Kaliumnatrium in den mit Phosgen unter den günstigsten Bedingungen für den Reaktionseffekt gefüllten Tropfraum nicht ab und die Platte bleibt völlig klar bei der nachfolgenden Entwicklung. Die Vorstellung, daß die beobachteten elektrischen Erscheinungen eine unmittelbare Folge des chemischen Geschehens sind, erscheint mir danach zureichend begründet. Diese Ergebnisse regen eine große Anzahl Fragen an, die bisher zu unvollkommen beantwortet werden können, als daß ich in ihre Erörterung eintreten möchte. Insbesondere ist nicht sicher zu überblicken, zu welchen quantitativen Erkenntnissen die weitere Erforschung dieses Erscheinungsgebietes führen wird.

Immerhin liegt einiges so nahe, daß ich einen Hinweis nicht unterlassen möchte. Da ist zunächst die Frage, welche Erklärung für die kleinen beschleunigenden Kräfte gegeben werden kann, deren es bedarf, um bei Kaliumnatrium und Jod oder bei den Amalgamen die beschriebenen Erscheinungen hervorzurufen. Nach einer Besprechung des Gegenstandes mit Hallwachs, dem das verwandte Gebiet der lichtelektrischen Erscheinungen so viel Förderung verdankt, erscheint es mir der Prüfung wert, ob zwischen dem sehr unedlen tropfenden Metall bei unseren Versuchen und dem edlen Metall der Auffangeplatte nicht etwa eine gegenelektromotorische Kraft, ein sogen. Kontaktpotential, besteht, welches von den Elektronen überwunden werden muß. Eine solche verzögernde Kraft im Betrage von etwa $1^1/_2$ Volt würde die Notwendigkeit kleiner beschleunigender Kräfte, wie wir sie gefunden haben, bei den Reaktionen verstehen lassen, welche Elektronen von besonders kleiner Anfangsgeschwindigkeit liefern. Daß solche extrem weiche Strahlen dann weiter auch noch bei unseren Drucken unter Ionenbildung absorbiert werden, würde der Vorstellung ebenfalls keine Schwierigkeit bereiten. Wichtiger und tiefgreifender ist die andere Frage, welcher innere Zusammenhang der zutage tretenden Ähnlichkeit unserer Phänomene mit den lichtelektrischen Erscheinungen wohl etwa zugrunde liegen kann. Nun hat man in neuester Zeit eine besondere Gruppe lichtelektrischer Erscheinungen aufgefunden, die als selektiver Effekt von dem normalen unterschieden werden und unzweideutig lehren, daß die Atome der Metalle, welche zu unseren Versuchen dienen, ein Elektron enthalten, dessen Frequenz noch in das Gebiet des Lichtes fällt, also vergleichsweise klein ist und z. B. beim Kalium rund $7 \cdot 10^{14}$ beträgt. Nach der Quantentheorie, welche zurzeit die Physik auf das lebhafteste beschäftigt, kann nun ein schwingendes System Energie nicht in kleineren Beträgen abgeben als gemäß dem Produkt aus seiner Frequenz und dem Wert $6^1/_2 \cdot 10^{-27}$ erg sec, der eine Naturkonstante darstellt. Ein Elektron von der Frequenz $7 \cdot 10^{-14}$ wird also $4^1/_2 \cdot 10^{-12}$ erg als Mitgabe auf den Weg verlangen, wenn es das Atom, dessen Verband es angehört, verlassen soll, um in den Raum abzufliegen. Ist es zu kühn anzunehmen, daß diese Energie nicht nur durch die Bestrahlung des Atoms mit Licht von entsprechender Wellenlänge, sondern auch durch Reaktion des Atoms mit einem chemisch verschiedenen anderen Atom geliefert werden kann? Machen wir aber diese Annahme, so folgt alsbald weiter, daß die hier beschriebene Erscheinung der künstlichen Radioaktivität dann zu erwarten ist, wenn die Energieänderung bei der Reaktion bezogen auf das einzelne Molekül der entstehenden Verbindung das Produkt aus der zuvor erwähnten Naturkonstante und der Eigenfrequenz des ausgezeichneten Elektrons erreicht oder übersteigt. Dieser Schluß bestätigt sich bei unseren Fällen, bei denen die Elektronenemission tatsächlich nachgewiesen worden ist, vollkommen, wenn man, wie an früherer Stelle dieses Vortrags erläutert, die Wärmetönung der Reaktion als Maß der Energieänderung benutzt.

Vom Standpunkt der Quantentheorie aus läßt sich also die beobachtete Elektronenemission bei unseren Reaktionen darauf zurückführen, daß zwei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind. Einer der Reaktionsteilnehmer besitzt ein Elek-

tron von genügend kleiner Frequenz in seinem Atom, und der andere Reaktionsteilnehmer ist so gewählt, daß die Reaktionsenergie ausreicht, um diesem Elektron beim Abfliegen ein Quant mit auf den Weg zu geben. Diese Bedingungen lassen sich bei niedriger Temperatur offenbar nur in ganz wenigen Fällen gleichzeitig erfüllen. Darum beschränkt sich bei den gewöhnlichen chemischen Umsetzungen das Elektron auf den Verkehr mit Nachbaratomen. Darum findet sich der alte Gedanke von Lothar Meyer und Landolt in seiner verwandelten Gestalt, in welcher er hier verwendet wird, so selten verwirklicht. Aber ist es nun zu gewagt, an einen Einfluß der Temperatur zu denken und sich vorzustellen, daß bei der chemischen Umsetzung bei hohen Temperaturen die emissionsfähigen Atome von der Wärmeenergie borgen können, was ihnen die chemische Umsetzung nicht voll zubringt? Wenn dieser Gedanke richtig ist, so wird die Zahl der Reaktionen, bei denen wir Elektronenemission finden, mit steigender Temperatur wachsen und ein zwangloser Übergang zu den Flammenerscheinungen möglich sein. Die früher erwähnte Elektronenbildung in der Explosionszone der Flammen wird dann als ein Gemisch chemischer und thermischer Emission zu verstehen sein.

Es steckt viel, vielleicht zuviel Hypothetisches in diesen Ausblicken. Aber an der Hand der mitgeteilten Beobachtungen wird man aus ihnen entnehmen dürfen, daß an der Grenze der radioaktiven Erscheinungen gegen die bekannten chemischen Reaktionen ein Gebiet liegt, dessen Bearbeitung die darauf verwendete Bemühung verlohnt.

Diskussion.

Hallwachs: Die schönen Resultate der Herren Haber und Just sind vielleicht manchem überraschend. Nicht so dem, welcher auf ähnlichem Gebiet gearbeitet hat. Das, was die Herren gefunden haben, ist gewissermaßen der Zwilling der lichtelektrischen Erscheinungen. Auf letzterem Gebiet hat sich aber schon lange, sehr deutlich z. B. bei den Versuchen des Herrn Ullmann mit raschem Wechsel der Gasatmosphäre, die Überzeugung aufgedrängt, daß in vielen, vielleicht in der Überzahl der Fälle, die Wirkung des ultravioletten Lichts unterstützt und vorbereitet wird durch das Walten chemischer Kräfte, die allerdings für sich allein die Erzeugung von Elektronen, soweit bekannt war, nicht hervorrufen konnten. Aber es war in Aussicht zu nehmen, daß es derartige Vorgänge gebe. Ich selbst habe gelegentlich nach solchen gesucht, ohne sie indessen zu finden. Es mußte dies dem Chemiker vorbehalten bleiben und ich möchte Herrn Haber dazu beglückwünschen, daß es ihm gelungen ist, hier, wo es sich gleichsam um Mikromikrochemie handelt, die besonderen Bedingungen für die Wahl von Temperatur, Druck und Stoff erdacht zu haben, welche zum Erfolge führten.

Gestatten Sie mir noch eine weitere Bemerkung: Dieser Zwilling der lichtelektrischen Erscheinungen ist an demselben Ort zur Welt gekommen wie jene: in dieser Hochschule, drüben im physikalischen Institut fand H. Hertz die ersten Wirkungen des ultravioletten Lichts auf die Funkenentladung. So können wir den Ort zugleich mit dem Entdecker beglückwünschen. Dieser war so liebenswürdig, mir die Einzelheiten seiner Versuchsanordnung zu zeigen. Auch wenn man durch viele Arbeiten auf ähnlichem Gebiet mit den Fehlerquellen, die hier drohen, durch lange Jahre vertraut ist, wird man der Anordnung des Herrn Haber voll zustimmen müssen. Der besonderen Freude aller derjenigen, welche auf lichtelektrischem Gebiet gearbeitet haben, daß die Erzeugung von Elektronen durch chemische Kräfte gelungen ist, möchte ich noch herzlichen Ausdruck verleihen[1]).

Nachschrift des Vortragenden.

Numerisch stellen sich die Dinge folgendermaßen. Es sei Q die Wärmetönung der Reaktion, die wir in großen Kalorien (1 Kal. = 1000 g cal) ausdrücken wollen, N sei die Anzahl der Atome im Atomgewicht ($6{,}8 \cdot 10^{23}$), λ sei die Wellenlänge, bei welcher selektiv photoelektrischer Effekt beobachtet wird. Für die numerische Berechnung wollen wir die Wellenlänge in μ ($\text{mm} \cdot 10^{-3}$) ausdrücken. Ferner sei c die Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{10}$ cm) und h die Plancksche Naturkonstante ($6{,}548 \cdot 10^{-27}$ erg sec). Dann ist nach der oben erläuterten Auffassung

$$h\nu = h\frac{c}{\lambda} \leqq \frac{Q}{N},$$

und folglich numerisch

$$Q\lambda \geq 31{,}9.$$

Für Kalium und Phosgen bezw. Brom haben wir

$$2K + COCl_2 = 2KCl + CO + 2 \cdot 96{,}7 \text{ Kal.}$$
$$2K + Br_2 = 2KBr + 2 \cdot 95{,}5 \text{ Kal.}$$

Die Bildungswärme flüssiger äquimolekularer Kaliumnatriumlegierung aus den festen Elementen ist fast genau Null, die Bildungswärme aus den flüssigen Elementen nur wenig über + 1 Kal. Dieser Betrag kann also vernachlässigt werden. Die Wellenlänge des stärksten selektiven photoelektrischen Effekts ist nach Pohl und Pringsheim für Kalium $\lambda = 0{,}440\,\mu$ und für die Legierung von

1) Die Ankunft S. K. H. des Großherzogs ließ mich auf eine historische Übersicht über die Frage der Mitwirkung chemischer Kräfte bei der Lichtelektrizität verzichten. W. H.

Kalium und Natrium $\lambda = 0{,}390\ \mu$. Das Produkt $Q\lambda$ überschreitet also bei diesen Reaktionen auf alle Fälle den Wert 31,9, der für $\lambda = 0{,}390$ schon mit $Q = 81{,}8$ erreicht wäre. Auch bei Kaliumnatrium und Joddampf ist noch alles in offensichtlicher Übereinstimmung, denn die Thermochemie liefert

$$2K + J_{2(\mathrm{Gas})} = 2KJ + 2 \cdot 87{,}6\ \mathrm{Kal.}$$

Bei Cäsium sind die Werte für Q etwas größer, die Werte für λ nach Lindemanns Berechnung ebenfalls, so daß $Q\lambda$ sicherlich über 31,9 hinausgeht. Verwickelter wird die Sache, wenn wir die nur vermutete, nicht bewiesene Elektronenemission bei den Amalgamen heranziehen. Erstens ist bei den verdünnten Amalgamen, bei denen der Reaktionseffekt sich zeigt, gar kein selektiver photoelektrischer Effekt trotz besonderen Suchens von Pohl und Pringsheim gefunden worden, zweitens ist dann die Größe Q wegen der nicht selten hohen Wärmetönung der Amalgambildung oft viel kleiner. So haben wir beim Kalium für die Reaktion von $1K$ mit $58Hg$ 26,2 Kal. Ein solches Amalgam liefert also mit Joddampf pro 1 Mol. KJ nur noch 61,4 Kal. Hier scheint mir alles von der Beantwortung weiterer Fragen abzuhängen, die ich kurz kennzeichne:

1. Das selektive Gebiet hat nach Pohl und Pringsheim eine recht ansehnliche Wellenbreite. So genügt bei der KNa-Legierung schon $\lambda = 0{,}54\ \mu$ zum Effekt, wenn auch $\lambda = 0{,}39\ \mu$ zur größten Stärke desselben nötig ist. Darf man daraus schließen, daß auch $Q > \frac{31{,}9}{0{,}54}$ zum Reaktionseffekt genügt? Ich glaube nicht, daß eine bejahende Antwort mit der Quantentheorie in Widerspruch bringt. Wenn die Anfangsgeschwindigkeit der lichtelektrisch abgegebenen Elektronen nicht über die ganze Wellenbreite des selektiven Effekts bei Ausschluß des normalen Effekts identisch, sondern innerhalb dieses Bezirkes von der Wellenlänge abhängig sein sollte, so würde die Frage sicher zu bejahen sein.

2. Die Reaktion des Kaliumamalgams mit Joddampf läßt sich formal zerlegen in die Trennung des Kaliums vom Quecksilber und in seine Umsetzung mit dem Joddampf zu Jodkalium. Letztere liefert 87,6 Kal. pro Mol JK, erstere verbraucht etwa 26 Kal. Wenn ich diese formale Zerlegung als reell ansehe, so folgt, daß bei der Reaktion Elektronenemission möglich ist, sofern die Differenz 87,6 — 26 Kal. eingesetzt für Q und der Wert für Kalium eingesetzt für λ in dem Produkt $Q\lambda$ den Wert 31,9 erreicht. Dies ist der Fall, wenn ich für λ den Wert $0{,}52\ \mu$ setze, der noch in das selektiv lichtelektrische Bereich fällt, und ist nicht der Fall, wenn ich dafür die Wellenlänge des größten Effektes $0{,}44\ \mu$ einführe. Übrigens vermute ich das Bestehen eines allgemeinen Satzes, welcher Reaktionsenergie und Frequenzänderung der Elektronen in den am Umsatz beteiligten Stoffen verknüpft und der zu lauten hätte: Die Änderung Q der chemischen Energie beim Umsatz der Stoffe a und b zum Stoffe c ist gleich der Differenz der Werte $h\nu$ für alle beim Umsatz in ihrem Zustand veränderten Elektronen:

$$Q = h[\nu_c' + \nu_c'' + \cdots + \nu_c^{(z)} - (\nu_a' + \nu_a'' + \cdots \nu_a^{(n)}) - (\nu_b' + \nu_b'' + \cdots + \nu_b^{(m)})],$$

wo z gleich ist $n + m$ wegen der Elektroneutralität der Reaktion. Dieser Satz würde in quantentheoretischer und darum vorerst unsicherer Art die, wie ich glaube, sehr wahrscheinliche Grundvorstellung ausdrücken, daß der freie Zustand der Stoffe a und b von ihrem gebundenen Zustand c sich nur durch den veränderten Zustand gewisser Elektronen unterscheidet, und zwar in der Art, daß der Unterschied der chemischen Energie durch den Unterschied der Arbeit gegeben ist, welchen die Emission dieser Elektronen vor und nach der Reaktion verlangt. Die Prüfung dieser Möglichkeit an beliebigen Reaktionen insbesondere fester Stoffe ohne Elektronenemission mittels optisch ermittelter Werte für ν bietet großes selbständiges Interesse.

3. Daß die Reaktion des Lithiumamalgams mit Jod noch eine Spur Reaktionseffekt liefert, bleibt auf alle Fälle merkwürdig, weil beim Lithium das selektiv photoelektrische Gebiet sehr weit nach kurzen Wellen verschoben scheint. Denkbar ist, daß die kinetische Energie der Jodmoleküle ins Spiel kommt, indem nur die schnellsten Reaktionseffekt geben. Darüber wird das Studium des Temperatureinflusses Auskunft geben.

Auf einem benachbarten Gebiete läßt sich noch eine Folgerung ziehen, welche das Verhältnis von photochemischer Veränderung und Elektronenbildung bei Bestrahlung betrifft. Ammoniakgas enthält anscheinend kein Elektron, für welches das Produkt $h\nu$ nicht erheblich größer wäre, als der Quotient aus der Zerfallswärme in die Elemente geteilt durch die Anzahl der Moleküle im Molekulargewicht. In diesem und anderen solchen Fällen wird also nach der Quantentheorie verständlich, daß zustrahlende kurzwellige Energie, obwohl sie am Elektron angreift, doch nicht notwendig dieses vom positiven Rest abreißt, sondern unter Umständen das Molekül auseinanderbricht, indem das Elektron mit einer positiven Teilmasse des Moleküls als neutrales Gebilde abreißt. Es ist klar, daß die Zerreißung nur möglicher-, aber

nicht notwendigerweise vor der Elektronenemission bevorzugt sein wird, da die Übertragung der aufgenommenen Energie vom Elektron auf die positive Masse dafür mitbestimmend sein muß.

Die experimentellen Tatsachen, welche dem wiedergegebenen Vortrage zugrunde liegen, sind in den Annalen der Physik **36**, 308, 1911 mitgeteilt.

Aus der Abteilung für angewandte Mathematik und Physik, einschließlich Instrumentenkunde, Ingenieurwesen und Elektrotechnik:

H. Hausrath (Karlsruhe), Verfahren zur Darstellung periodischer Hochfrequenzkurven mit der Braunschen Röhre.

Eine Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der durch Lichtbogengeneratoren oder andere Generatoren ungedämpfter Schwingungen erzeugten Vorgänge ist wohl bisher bei so hohen Frequenzen, wie sie in der drahtlosen Telegraphie vorkommen, nicht ausgeführt worden. Mit dem Gehrckeschen Glimmlichtoszillographen und rotierenden Spiegel können zwar nach dem Vorgang von Diesselhorst auch Schwingungen von einer Frequenz beobachtet werden, die von den Frequenzen der drahtlosen Telegraphie nicht weit entfernt sind. Die Durchführung dieser Methode erfordert aber einigen Aufwand und eine photographische Aufnahme ist trotzdem bei höheren Frequenzen auf diese Weise wegen der zu geringen Lichtstärke nicht mehr möglich. Das gleiche gilt für die Aufnahmen mit der Braunschen Röhre[1]).

Die Aufgabe ist jedoch durch ein Verfahren lösbar, bei dem vermittels eines Hilfskreises auf dem Schirm einer Braunschen Röhre feststehende Lissajoussche Figuren erzeugt werden. Da die Lichtstärke dieser Figuren von der Periodenzahl unabhängig ist, können sie auch bei den höchsten Frequenzen photographisch aufgenommen werden. Aus den Figuren lassen sich dann die gesuchten Kurven, die den zeitlichen Verlauf der untersuchten Größen darstellen, durch einfache graphische Konstruktion bestimmen.

Diese Methode wurde auf meine Veranlassung im elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe von Herrn cand. electr. K. Ort zur Untersuchung der Schwingungsvorgänge in einem Lichtbogenschwingungskreis unter den verschiedensten Versuchsbedingungen benutzt. Da Herr Ort seine Resultate an anderer Stelle veröffentlichen wird, kann ich mich auf eine kurze Erläuterung der Methode selbst und der von mir zu ihrer Ausführung angegebenen Hilfsmittel beschränken.

1) S. Subkis, Dissertation, Braunschweig 1910.

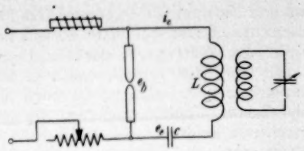


Fig. 1.

Es seien z. B. an dem Schwingungskreis eines Lichtbogengenerators, Fig. 1, die Kurven von e_f, e_c und i_e experimentell zu ermitteln. Dann wird mit dem Schwingungskreis ein Hilfsschwingungskreis mit großer Selbstinduktion L_f und kleiner Kapazität C_f schwach gekoppelt, der auf die Grundharmonische des Generatorkreises abgestimmt ist. Die Kondensatorspannung e_f dieses Hilfskreises führt dann reine sinusförmige Schwingungen aus. Wird also diese Spannung an zwei Belegungen einer Braunschen Röhre gelegt, so daß sie den Kathodenstrahl senkrecht zu der Ablenkungsrichtung der gesuchten Größe ablenkt, so ist aus der resultierenden Figur die gesuchte Zeitfunktion eindeutig bestimmt.

Voraussetzung ist natürlich, daß die zu untersuchende Schwingung durch den Hilfskreis nicht bemerkbar beeinflußt wird. Dies wurde dadurch nachgewiesen, daß sich die charakteristischen Kurven des Primärkreises beim Einschalten des Hilfskreises nicht bemerkbar änderten.

Selbstverständlich wurde auch die Sinusform der Schwingung des Hilfskreises durch Aufnahme der Strom-Spannungscharakteristik desselben kontrolliert. Dieselbe war eine völlig regelmäßige Ellipse.

Unangenehm waren allerdings die Frequenzschwankungen des selbstgebauten Lichtbogengenerators. Es konnten aber trotzdem nach richtiger Regulierung des Lichtbogens photographische Aufnahmen mit 2—3 Minuten Expositionsdauer gemacht werden, ohne daß das Bild auf dem Schirm sich änderte.

Das Verfahren, durch das die gesuchten Kurven in rechteckigen Koordinaten gefunden wurden, sei an der Hand einer beliebig herausgegriffenen Kurve erläutert. Sie stellt eine Stromkurve im Generatorkreis dar, wenn mit ihm ein Sekundärkreis von der doppelten Eigenfrequenz gekoppelt wird.

Die sinusförmige Hilfsspannung bedeutet hier die horizontale Abszisse. Es wird deshalb ein Kreis mit der horizontalen Schwingungsamplitude als Durchmesser gezeichnet und auf diesem etwa 12 Punkte abgetragen, die gleichen Zeitabschnitten entsprechen. Diese überträgt man durch vertikale Projektion auf die Figur. Die

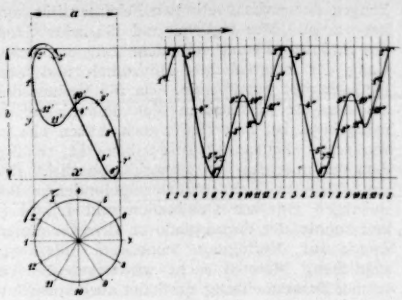


Fig. 2.

gesuchte Kurve ergibt sich dann, wenn man von den mit einfachem Strich bezeichneten Schnittpunkten Horizontallinien zeichnet, durch die zweifach gestrichelten Schnittpunkte dieser Horizontallinien mit den Ordinaten, die auf den zugehörigen Zeitabszissenwerten in gleichen Abständen errichtet sind.

Hat man auf diese Weise eine einzige Kurve gezeichnet, so kann man die Zeitkurven der anderen Größen des Schwingungskreises auch dadurch erhalten, daß man sie mit der ersten Größe zu einer charakteristischen Kurve kombiniert. Solche Kurven wurden gelegentlich zur Kontrolle aufgenommen.

Es ist leicht einzusehen, daß bei diesem Verfahren die Kurventeile weniger genau bestimmt werden, die der Zeit der Umkehr der Hilfsschwingung entsprechen. Dies kann aber gegebenen Falls dadurch behoben werden, daß eine zweite Aufnahme der gleichen Größe gemacht wird, bei der die Abszisse nicht durch die Spannung, sondern durch den Strom des Hilfskreises ausgezogen wird[1]). Von den beiden Konstruktionen kombiniert man dann die Teile, die auf den schneller durchlaufenen Phasenbereich der Hilfsschwingung fallen.

Eine größere Zahl von photographischen Aufnahmen und die daraus konstruierten Kurven, die Herr Ort freundlichst zur Verfügung gestellt hat, sind hier ausgestellt. Es ist jeweils beigeschrieben, auf welche Versuchsbedingungen sich die Kurven beziehen. Die Konstruktionen selbst sind natürlich nach den Negativen gezeichnet worden, auf denen die Kurven trotz der Unschärfe des Fluoreszenzflecks mit vollständiger Sicherheit zu erkennen sind. Die Breite der Linien rührt nur von der Ausdehnung des Fluoreszenzflecks her.

Was die experimentelle Ausführung der Methode anbelangt, so mußte wegen der Inkonstanz der verfügbaren Influenzmaschine von ihrer Verwendung Abstand genommen werden. Da diese Schwierigkeit wohl mehr oder weniger bei allen Influenzmaschinen auftritt, dürften auch die statt derselben angewandten Hilfsmittel Interesse haben. Das Verfahren ist bekannt. Es besteht darin, daß die den Kathodenstrahl erzeugende Spannung einem großen Glasplattenkondensator entnommen wird, der durch einen Gleichrichter von seiten eines Induktors aufgeladen wird. Neu ist die Konstruktion eines Stimmgabelunterbrechers, der zum Betrieb des Induktors benutzt wurde, und die Konstruktion des Hochspannungsgleichrichters. Die Schaltung ist in Fig. 3 dargestellt. ST ist die durch den Elektromagnet M mit Quecksilberunterbrecher Q_1 betriebene Stimmgabel.

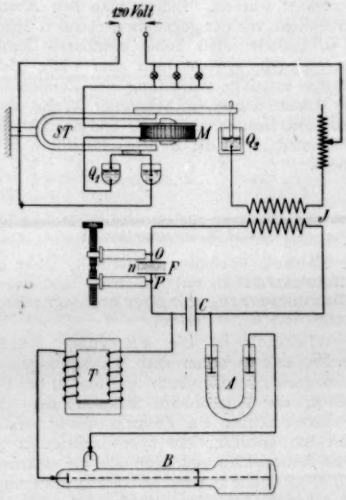


Fig. 3.

Um einen gleichmäßigen Kathodenstrahl zu erhalten, kommt es vor allem darauf an, daß die Schwingungsamplitude des Unterbrecherkontakts bei Q_2, der den Primärstrom des Induktors I unterbricht, möglichst groß ist. Die vorliegende Konstruktion schließt sich an eine Ausführungsform an, die von Herrn Dr. Hartmann-Kempf herrührt. Bei der letzteren ist der Anker des Elektromagnets jedoch seitlich angeordnet, was zur Folge hat, daß die Zinken der Gabel beim Nähern des Ankers sich ausbiegen und an diesem festkleben. Hier ist

1) Hierauf wurde ich von Herrn Dipl.-Ing. K. Ort aufmerksam gemacht.

dies dadurch vermieden, daß der Anker den Stirnflächen der Zinken in gut gesichertem, fein einstellbarem Abstand gegenübersteht. Bei der passend gewählten Form der Polschuhe und dem sehr engen Luftspalt entstehen konstante Schwingungen von ca. 5 mm einseitiger Amplitude. Dabei brachen zwei von Edelmann bezogene Stimmgabeln nach wenigen Minuten durch. Dagegen hat sich ein einfaches glatt gebogenes Stabeisen dauernd bewährt. Die Quecksilbernäpfe Q_1 und Q_2 sind mit Wasserspülung versehen.

Der Hochspannungsgleichrichter F beruht auf Spitzenventilwirkung. Weder eine Ventilröhre noch ein einfaches Spitzenventil gab genügend Konstanz der Entladungen. Diese wurde aber mit Leichtigkeit dadurch erreicht, daß statt einer einzigen Spitze eine sehr große Zahl von Nadeln n einander parallel in einer Platte o verlötet wurden. Indem man den Abstand der Spitzen von der gegenüberstehenden Scheibe p so einstellt, daß keine sichtbaren Funken überspringen, erreicht man eine völlig gleichmäßige einseitige Aufladung des Kondensators C. Dieser wurde in bekannter Weise durch eine Transformatorwicklung T und einen Alkoholwiderstand A an die Braunsche Röhre B angelegt.

Aus der Abteilung für Geophysik, Meteorologie und Erdmagnetismus:

A. Gockel (Freiburg [Schweiz]), Über den luftelektrischen Vertikalstrom und dessen Zusammenhang mit dem Erdmagnetismus und den Erdströmen.

Wiederholt ist die Vermutung geäußert worden, daß zwischen den Schwankungen der erdmagnetischen Elemente und den in der Erde und in der Atmosphäre zirkulierenden elektrischen Strömen ein Zusammenhang besteht. Man hat entweder die Potentialdifferenz zwischen Atmosphäre und Erde oder die elektrische Leitfähigkeit der ersteren mit den Schwankungen der magnetischen Elemente in Verbindung gebracht. Es scheint aber klar, daß ein solcher Zusammenhang, wenn er überhaupt existiert, in erster Linie bestehen muß zwischen dem Erdmagnetismus und dem Strom, der von der Atmosphäre zur Erde fließt, und der bestimmt wird durch das Produkt aus Potentialdifferenz und Leitfähigkeit. Der Vortragende hat nun für eine Reihe von Orten (Potsdam, Kremsmünster in Niederösterreich, Tortosa [Spanien] und Freiburg in der Schweiz) die täglichen und jährlichen Schwankungen dieses Stromes bestimmt und gefunden, daß ein unverkennbarer Zusammenhang mit den regelmäßigen Schwankungen der erdmagnetischen Feldintensität vorhanden ist. Der tägliche und jährliche Gang des Stromes stimmt mit dem entsprechenden Gang der magnetischen Horizontal- und Vertikalintensität gut überein. Da für Verlauf des Stromes im allgemeinen das Potentialgefälle maßgebend ist, so verläuft auch dessen Kurve, wie schon Messerschmidt bemerkt, häufig dem der magnetischen Intensität parallel. Die von Zölß in Kremsmünster gefundenen Beziehungen zwischen Deklination und Leitfähigkeit konnte der Vortragende an dem für diesen Zweck zur Verfügung stehenden, allerdings spärlichen, Material nicht wiederfinden. Ein solcher Zusammenhang erscheint auch von vornherein etwas unwahrscheinlich, weil die Leitfähigkeit in außerordentlich hohem Maße von lokalen meteorologischen Faktoren, Staubgehalt und dergleichen, abhängig ist, und mit Ort und Zeit rasch wechselt. Auch ein Zusammenhang der Leitfähigkeit der untersten Schichten mit den Sonnenflecken, auf deren Möglichkeit Conrad hingewiesen hat, erscheint aus demselben Grunde nicht wahrscheinlich.

Man muß sich bei der Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Erde-Luftstrom und magnetischen Elementen zurzeit noch auf Mittelwerte beschränken, da noch von keinem einzigen Ort die magnetischen und die gleichzeitigen elektrischen Beobachtungen in extenso veröffentlicht sind. Nur die Veröffentlichungen von Tortosa geben zwar für jede Stunde des Tages den Wert des Potentialgefälles, sämtlicher magnetischer Elemente, Richtung und Intensität des Erdstromes, leider wird aber die Leitfähigkeit dort nur einmal im Tage gemessen, so daß sich die Stromwerte nicht für jede Stunde ableiten lassen. Die gewöhnlich als Störungen bezeichneten unperiodischen Schwankungen des magnetischen Feldes zeigen keinen Zusammenhang mit den Störungen des elektrischen Feldes. Sie sind wohl, wie Birkeland, Schuster u. a. annehmen, durch Vorgänge in den höchsten Schichten der Atmosphäre veranlaßt.

Im Zusammenhang mit dem Erde-Luftstrom stehen auch, wie von vornherein zu erwarten war, die Erdströme. Die Kurve der täglichen Schwankungen der Erdströme in langen Linien, wie sie von Weinstein festgestellt wurde, verläuft genau parallel dem täglichen Gang des Vertikalstromes in Potsdam; dieselben täglichen Schwankungen zeigen auch die in Tortosa auf 1,8 km langen Linien registrierten Ströme. Im Mittel gehen in Tortosa auch Potentialgefälle und Intensität des Erdstromes parallel, doch treten die Wendepunkte der Potentialgefälle-Kurve etwas später als die des Erdstromes ein, das Auf- und Absteigen erfolgt bei letzterem

auch rascher. Im einzelnen aber zeigen die Schwankungen des Potentialgefälles keinen Zusammenhang mit denen des Erdstromes, wie dieses auch zu erwarten war, da nicht das Potentialgefälle, sondern der elektrische Vertikalstrom, und zwar nicht nur der an einem bestimmten Ort, sondern der über einem größeren Gebiete herrschende Richtung und Intensität des Erdstromes bestimmen muß. Störungen in negativen Werten des Potentialgefälles in Tortosa entsprechen aber immer auch Schwankungen des Erdstromes, dagegen ist nicht auch das Umgekehrte der Fall, wie denn überhaupt Schwankungen der Intensität des Erdstromes viel häufiger sind, als solche des Potentialgefälles.

Die Existenz des Zusammenhangs der *W-E*-Komponente des Erdstromes mit der magnetischen Horizontalintensität ist vielfach behauptet, aber auch bestritten worden. In Tortosa ist ein solcher vorhanden. Die *S-N*-Komponente läuft dagegen nicht, wie auch schon behauptet wurde, mit der Deklination parallel, dagegen hängt letztere, wie auch Brunhes und David in Clermont und Bosler in Parc de St. Maur nachweisen konnten, von der Richtung des Gesamtstromes ab, und zwar lassen sich die Bewegungen der Deklinationsnadel nach dem Ampèreschen Gesetz aus der Richtungsänderung des Erdstromes ableiten. Der Zusammenhang des Erdstromes mit den magnetischen Elementen zeigt sich in Tortosa nicht nur in den Mittel-, sondern auch in den Einzelwerten.

Karl Schering (Darmstadt), Demonstration einer magnetischen Wage für photographische Registrierung der Variationen der vertikalen Komponente der erdmagnetischen Kraft.

Bei dieser Wage ist in der geometrischen Verlängerung der horizontalen Achat-Schneide des magnetischen Wagebalkens eine horizontale Drehachse angebracht, um die ein kreuzförmiger Rahmen mit vier Magneten gedreht werden kann; diese vier Magnete, die sich in der gleichen Vertikalebene befinden, wie die Mitte der Schneide des Wagebalkens sind einander parallel und so angeordnet, wie bei dem Kohlrauschschen Vier-Stab-Magnetometer zur Bestimmung örtlicher Verschiedenheiten der Horizontal-Intensität. Der Magnetrahmen hat hier aber einen anderen Zweck als bei Kohlrausch: er soll dazu dienen, die Angaben des Instruments von der Temperatur ganz unabhängig zu machen und zugleich dem Apparat eine bestimmte Empfindlichkeit zu geben. Eschenhagen und Ad. Schmidt in Potsdam haben gezeigt (s. Zeitschr. f. Instrk. 1907, Mai), daß ein magnetisches Feld (von zwei Magneten) bei einem Variometer so angeordnet werden kann, daß diese beiden Bedingungen erfüllt sind[1]). Dieser Gedanke ist hier bei der magnetischen Wage verwertet; bei seiner Durchführung waren allerdings einige konstruktive Schwierigkeiten zu überwinden.

Zur Berechnung derjenigen Stellung des Rahmens und derjenigen Entfernung der vier Magnete, welche die beiden oben genannten Bedingungen genau erfüllen, ist es aber nicht ausreichend, das Drehmoment der Magnete proportional mit $\frac{1}{r^3}$ anzunehmen (r gleich der Entfernung der Mitten der Magnete), sondern es müssen die Glieder mit $\frac{1}{r^5}$ und $\frac{1}{r^7}$ berücksichtigt werden. Die Koeffizienten dieser Glieder mit Hilfe ermittelter „Polabstände" der Magnete zu berechnen, ist unsicher. Besser ist es, diese Koeffizienten direkt zu bestimmen, indem man den Rahmen mit den vier Magneten von 10° zu 10° dreht, und jedesmal den Ablenkungswinkel des magnetischeu Wagebalkens aus seiner horizontalen Lage mit Fernrohr, Spiegel und einer halbkreisförmigen Skala (von etwa 1,5 m Durchmesser) beobachtet. Da diese Ablenkungswinkel beträchtlich groß sind, so kann sich der magnetische Wagebalken (abweichend von den bisherigen Konstruktionen) um etwa 30° frei drehen; seine Bewegung wird aber bei jeder Stellung stark gedämpft, da die Magnetenden sich zwischen dicken Kupferplatten bewegen. Um die Ablenkungswinkel berechnen zu können, muß natürlich diejenige Lage genau bekannt sein, bei welcher die magnetische Achse des Wagebalkens genau horizontal ist. Diese Stellung wird ermittelt, indem man zwei seitliche horizontale Schienen an den Wagebalken ansetzt; eine im Norden, die andere im Süden, wenn der Wagebalken im magnetischen Meridian schwingt. Auf diese Schiene wird ein horizontaler dünner zylindrischer Magnet gelegt, dessen Achse parallel dem Wagemagneten ist und sich in der gleichen Horizontalebene, wie die Schneide des Wagemagneten befindet. Wenn dieser Wagemagnet dann nicht abgelenkt wird, ist seine magnetische Achse horizontal. (Wenn die horizontale Achse des ablenkenden Magneten etwas höher oder tiefer sein sollte, als die magnetische Achse der Wagemagneten, so ist die letztere horizontal, wenn der ablenkende Magnet bei gleicher Entfernung und in gleichen Lagen auf der Nord- und Südschiene entgegengesetzt gleiche Ablenkungen hervorruft.)

1) Siehe auch: R. Poppendieck, Variometer f. d. Hor.-Int. mit 4 Ablenkungsmagneten. Diss. Gießen 1910.

Die theoretisch berechnete Empfindlichkeit der Wage wird man natürlich direkt kontrollieren, indem man den Wagebalken nach der gebräuchlichen Methode durch einen von oben genäherten vertikalen kleinen Magneten von bekanntem magnetischen Moment ablenkt.

Ebenso wird man durch Erwärmung der Wage untersuchen, ob der Temperaturkoeffizient wirklich Null ist. Zu dem Zwecke wurde über das Instrument ein großer Kasten aus Zinkblech gesetzt, der mit (160 l) kaltem (15°) oder warmem, durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur (25°) gehaltenen Wasser gefüllt wurde. Das in dem inneren Hohlraume des Zinkkastens stehende Instrument war so seitlich und oben von einer ungefähr 10 cm dicken Wasserschicht umgeben. Außerdem war der Zinkkasten mit einer ungefähr 5 cm dicken Isolierschicht (Schweinshaaren) umkleidet. Eine hinreichend große, in die Wand des Zinkkastens eingesetzte 2 cm dicke Glasplatte gestattete die photographische Registrierung auch dann, wenn das Instrument im Zinkkasten stand.

Die (vorgelegten) photographischen Kurven vom 19. bis 21. Juni 1911 zeigen nun, daß die Kurve des am Wagebalken angebrachten Spiegels sich nur um 4 mm zur Seite verschoben hat, während die Kurve des Temperaturspiegels (der, wie auch an anderen magnetischen Variationsapparaten, an dem beweglichen Ende einer bei −40° mit Amyl-Alkohol angefüllten Bourdonschen Röhre aus Neusilber angebracht ist) um 130 mm zur Seite gewandert ist infolge der Temperaturänderung um 10°. Die etwa inzwischen eingetretene Änderung der Vertikalintensität konnte an den photographischen Registrierungen einer zweiten, gleich gebauten, magnetischen Wage abgelesen werden, die in einem gleichen Zinkkasten stand, durch den dauernd das Wasser der Wasserleitung floß, so daß diese Wage auf konstanter Temperatur (15°) gehalten wurde.

Eine Wage, wie sie eben beschrieben ist, war neben einem zweiten Apparate für Registrierung der Variationen der Deklination und einem dritten für die Änderungen der Horizontal-Intensität während der Sommermonate 1911 in einer magnetischen „Basisstation“ aufgestellt, die im Mörfelder Walde, 9 km nordwestlich von Darmstadt, gebaut ist. (Einige der dort registrierten photographischen Kurven, die mit einem fein regulierbaren, 0,06 mm breiten Lichtspalte erhalten sind, werden vorgelegt.) Dieser Spalt war durch eine Spiritusglühlicht-Lampe beleuchtet, die weiter keine Wartung erfordert, als die Auffüllung des Spiritusgefäßes einmal am Tage. Das kann bei brennender Lampe geschehen, da das Gefäß durch eine längere Rohrleitung mit der Lampe verbunden ist,

Ebenfalls in diesem Sommer hat Dr. A. Nippoldt aus Potsdam in Oberhessen und den Nachbargebieten an 24 Stationen die erdmagnetischen Elemente gemessen. Die dort erhaltenen Werte sollen mit Hilfe jener photographischen Registrierungen auf gleichen Normalwert reduziert werden.

Die hier beschriebene magnetische Wage ist in der Werkstätte des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule Darmstadt vom Institutsmechaniker C. Sting angefertigt.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der thermischen Meßgeräte. I. Theorie des Barretters.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von M. K. Grober und H. Zöllich.

Gebrauchte Abkürzungen:

i = Stromstärke,
e = elektromotorische Kraft,
$W = w$ = Widerstand,
L = Induktanz,
φ = Kapazität,
δ = Dämpfungsexponent,
t = Zeit,
ν = Schwingungszahl in 2π Sekunden,
q = Querschnitt vom Umfang $\lambda = 2r\pi$,
c = spezifische Wärme,
ϱ = Dichte,
k = Wärmeleitungskonstante,
σ = Strahlungskonstante,
ϑ = absolute Temperatur,
u = Temperaturerhöhung,
u_m = mittlere Temperaturerhöhung,
$j = \frac{i}{q}$ = Stromdichte,
$\alpha\vartheta_0$ = spezifischer Widerstand (α sein Temperaturkoeffizient),
$C = 4$ oder 5,
$\mathfrak{M} f$ = Mittelwert zwischen angegebenen Grenzen von f.

§ 1. Historische Vorbemerkungen.

Die ersten Untersuchungen über die Wärmewirkung des elektrischen Stromes stammen von Buntzen (1805), an die sich die von Oerstedt-Esmarch anschließen. Dann findet sich in einigen der zahlreichen Abhandlungen von Davy über Schmelzversuche zum ersten Male das Gesetz über die Widerstandsänderung der Drähte bei Belastung durch den galvanischen Strom. Er bediente sich desselben bei Widerstandsmessungen. Als später die ausschlaggebende

Arbeit von Ohm über den Zusammenhang zwischen Spannung, Strom und Widerstand erschien, war es auch möglich, diese Anordnung von Davy zu Strommessungen zu verwenden. Den allgemeinsten Zusammenhang zwischen Strom, Wärme, Widerstand fand erst, nachdem Ohm und Fechner sich vergeblich bemüht hatten, Joule bei den Versuchen zur Befestigung des von R. Mayer metaphysisch abgeleiteten Energieprinzips. Becquerel und Lenz gelangten mit feineren Hilfsmitteln zur Bestätigung des Jouleschen Gesetzes.

Die Anwendung dieses Gesetzes auf Strommessungen scheint zuerst de la Rive gegeben zu haben, der sich dabei eines Brequetschen Metallthermometers bediente, während Poggendorff ein Luftthermometer benutzte. Das erste Hitzdrahtinstrument stammt dann von Hankel (1848), der sich der Ausdehnung der erwärmten Drähte zur Strommessung bediente. Schon waren damals 16 Jahre verflossen, seitdem Pixii (Ann. Chim. Phys. **50**, 322, 1832) die erste Wechselstrommaschine konstruiert hatte, und erst jetzt bot sich die Gelegenheit, ein leicht zu handhabendes Meßinstrument für effektive Mittelwerte zu finden. Nun geht die Entwicklung der Hitzdrahtinstrumente mit der Entwicklung der Wechselstromtechnik Hand in Hand. Trotz des gewaltigen Aufschwunges ist aber das Hitzdrahtinstrument von einer Menge von Fehlern, die in seiner Konstruktionsart liegen, nicht zu befreien, und alle die Instrumente, welche die Ausdehnung der Metalldrähte durch Wärme benutzen, sind für die exaktesten Messungen der Physik nur mit großer Vorsicht zu gebrauchen. Im neuesten Zweig der Wechselstromtechnik, der Verwendung schneller Schwingungen, versagen die Hitzdrahtinstrumente auch infolge ihrer Unempfindlichkeit. Da nun aber die Wärmewirkung das einzige in Betracht kommende, von der Frequenz im weitesten Maße unabhängige Charakteristikum der Stromstärke ist, so entsteht die Frage, den Grad der Wärmeentwicklung in anderer Weise zu messen. Es bieten sich außer der Messung der Längenausdehnung des stromdurchflossenen Leiters noch die Möglichkeiten, die Temperaturerhöhung durch die Ausdehnung des umgebenden Mediums oder durch die Widerstandsänderung eines Leiters oder durch die Thermokraft einer Leiterkombination festzustellen. So entstanden die Hitzdrahtluftthermometer, Bolometer, Barretter, Thermoelemente und Thermogalvanometer. Die Bolometer wurden in bezug auf ihre Brauchbarkeit für elektrische Wellen wohl zuerst von Tissot untersucht; der Barretter stammt von Fessenden, das Thermoelement von Klemenčic, das Thermogalvanometer von Duddell.

§ 2. Bisherige Untersuchungen über den Barretter.

In Electrical World 1903 sind die Versuche von Fessenden mit einem Barretter aus einem Silberdraht von 0,05 mm Durchmesser mit 0,015 mm Durchmesser Platinseele beschrieben. Diese von Fessenden angegebenen Konstruktionen sind auch im wesentlichen beibehalten worden. Jedoch wurde die Empfindlichkeit durch weitere technische Vervollkommnung ganz wesentlich erhöht; einmal durch Béla Gáti und dann von K. E. F. Schmidt-Halle. Eine Reihe von Dissertationen aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Schmidt sind erschienen und behandeln den Barretter.

Falls der Widerstand als Merkmal der Erwärmung des Leiters verwandt wird, ist naturgemäß ein Gleichstrom als Unterlage für die Widerstandsmessung notwendig, und der Leiter liegt dann gewöhnlich in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung. Es ergibt sich nun experimentell, daß von der Größe des Stromes, der hierbei den Barretterzweig durchfließt, die Empfindlichkeit des Barretters abhängt; wie aus den verschiedenen Hallenser Arbeiten hervorgeht, gibt es einen günstigsten Wert ($i_{\delta\,opt}$). Ändert man den Belastungsstrom, so ändert sich auch der Widerstand des Barretters, und es ist von vornherein klar, daß durch die „statische Charakteristik" (Klemmenspannung als Funktion der Stromstärke) oder im Anschluß an die Versuche die Kurve: Widerstand als Funktion der Stromstärke, fast alle beim Barretter auftretenden Verhältnisse (bezüglich Empfindlichkeit u. dgl.) bedingt sind. Von besonderem Interesse war demnach die theoretische Untersuchung der Abhängigkeit der Charakteristik von den einzelnen Variablen und die Kontrolle der Ergebnisse durch Experimente.

§ 3. Temperaturverteilung im Barretterdraht.

Die Temperaturverteilung in stromdurchflossenen Leitern ist schon mehrfach theoretisch und experimentell behandelt, jedoch immer nur für linearen Wärmeverlust, also entweder für an Luft oder andere Medien wärmeabgebende Leiter, oder überhaupt für ganz geringe Strombelastungen. Erhebliche Schwierigkeiten treten für die theoretische Behandlung auf, sobald man zur Betrachtung hoher Strombelastungen übergeht und als wesentliches Glied für den Wärmeverlust an die Umgebung nach dem Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz die 4. Potenz der absoluten Temperatur einführt oder nach den Untersuchungen von Lummer und Kurlbaum die 5. Potenz (für Platin). Die Wärme-

leitungsgleichung ist dann nur mit Reihen-Entwicklungen zu lösen.

Die Differentialgleichung der Wärmeleitung ist in bekannter Weise durch Aufstellung der Wärmebilanz für jedes Raumteilchen aufzustellen, wobei der Energieumsatz durch den elektrischen Strom zu berücksichtigen ist. Hierzu treten weiter noch hinzu die Randbedingungen, die darin bestehen, daß eine Strahlung proportional der 4. bzw. 5. Potenz, und eine Wärmeableitung proportional der 1. stattfindet. Da es sich jedoch in der Regel um drahtförmige Leiter (Wollastondraht) oder dünne niedergeschlagene Metallstreifen (Metallhäute) handelt, so kann man die Dimensionen reduzieren und einen Teil der Randbedingungen in die Gleichung mit einbeziehen. Am weitesten kommt man nun in der Empfindlichkeit mit dünnen Drähtchen, und es kommt somit die Differentialgleichung nur für eine Koordinate x in Betracht. Für den stationären Zustand erhält man die Gleichung:

$$0 = 0{,}24\, j^2 \sigma_{\vartheta_0} (1 + \alpha\vartheta - \alpha\vartheta_0) + k \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - \sigma_1 \frac{\lambda}{q} (\vartheta^C - \vartheta_0{}^C) - \sigma_2 \cdot \frac{\lambda}{q} (\vartheta - \vartheta_0).$$

Hierin setzen wir

$$0{,}24 \frac{\sigma_{\vartheta_0}}{k} = b, \quad \sigma_1 \cdot \frac{\lambda}{kq} = a_1, \quad \sigma_2 \cdot \frac{\lambda}{kq} = a_2,$$

und erhalten

$$0 = bj^2 (1 - \alpha\vartheta_0) + b\alpha j^2 \vartheta + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - a_1 \vartheta^C - a_2 \vartheta + a_1 \vartheta_0{}^C - a_2 \vartheta_0.$$

Führen wir nun

$$\vartheta = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_{2n}(x) j^{2n}$$

ein, so erhalten wir, wenn wir nach gleichen Potenzen von j ordnen und für C den Wert 4 einsetzen,

$$\begin{aligned}
0 = {} & + \frac{d^2\varphi_0(x)}{dx^2} - a_1 \varphi_0(x)^4 - a_2 \varphi_0(x) + a_1 \vartheta_0{}^4 - a_2 \vartheta_0 \\
& + j^2 \Big\{ b(1 - \alpha\vartheta_0) + b\alpha\varphi_0(x) + \frac{d^2\varphi_2(x)}{dx^2} - 4a_1 \varphi_2(x) \varphi_0(x)^3 - a_2 \varphi_2(x) \Big\} \\
& + j^4 \Big\{ + b\alpha\varphi_2(x) + \frac{d^2\varphi_4(x)}{dx^2} - a_1 [\varphi_4(x) \cdot 4\varphi_0(x)^3 + 6\varphi_2(x)^2 \varphi_0(x)^2] - a_2 \varphi_4(x) \Big\} \\
& + j^6 \Big\{ + b\alpha\varphi_4(x) + \frac{d^2\varphi_6(x)}{dx^2} - a_1 [4\varphi_0(x)^3 \varphi_6(x) + 12\varphi_0(x)^2 \varphi_2(x) \varphi_4(x) + 4\varphi_0(x) \varphi_2(x)^3] - a_2 \varphi_6(x) \Big\} \\
& + j^8 \Big\{ + b\alpha\varphi_6(x) + \frac{d^2\varphi_8(x)}{dx^2} - \dots \Big\} \\
& + \dots
\end{aligned}$$

Es ergeben sich somit eine Reihe von Differentialgleichungen, die einzeln integriert werden müssen. Wir erhalten bei Betrachtung des Koeffizienten von j^0

$$\frac{d^2\varphi_0(x)}{dx^2} - a_1 \varphi_0(x)^4 - a_2 \varphi_0(x) + a_1 \vartheta_0{}^4 - a_2 \vartheta_0 = 0,$$

deren Integral sich sofort zu

$$\varphi_0(x) = \vartheta_0$$

bestimmt.

Unter Benutzung dieses Integrals ergibt sich als Koeffizient von j^2

$$\frac{d^2\varphi_2(x)}{dx^2} + b - 4a_1 \varphi_2(x) \varphi_0(x)^3 - a_2 \varphi_2(x) = 0,$$

$$\frac{d^2\varphi_2(x)}{dx^2} = \varphi_2(x) [4a_1 \vartheta_0{}^3 + a_2] - b = \varphi_2(x) K - b.$$

Diese Gleichung ist vom Typus

$$y'' = ay - b,$$

wo a und b konstante Größen sind, und ihr Integral lautet, wenn

$$y(+L) = 0$$

als Anfangsbedingungen gelten und $2L$ die Länge des Drahtes ist

$$y = \frac{b}{a} - \frac{b}{a} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}\, x \sqrt{a}}{\mathfrak{Cof}\, L \sqrt{a}},$$

und wenn

$$\frac{y'(+L)}{y(L)} = \pm c$$

als Anfangsbedingungen gelten, wie es hier nötig ist,

$$y = \frac{b}{a} - \frac{b}{a} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}\, x \sqrt{a}}{\mathfrak{Cof}\, L \sqrt{a} + \frac{\sqrt{a}}{c} \mathfrak{Sin}\, L \sqrt{a}},$$

so daß also

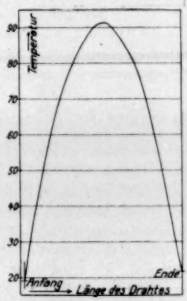
$$\varphi_2(x) = \frac{b}{4a_1 \vartheta_0{}^3 + a_2} \left\{ 1 - \frac{\mathfrak{Cof}\, x \sqrt{4a_1 \vartheta_0{}^3 + a_2}}{\mathfrak{Cof}\, L \sqrt{4a_1 \vartheta_0{}^3 + a_2} + \frac{\sqrt{4a_1 \vartheta_0{}^3 + a_2}}{c} \mathfrak{Sin}\, L \sqrt{4a_1 \vartheta_0{}^3 + a_2}} \right\}.$$

Die Koeffizienten der höheren Potenzen von j sind Differentialgleichungen vom Typus

$$y'' = ay + f(x),$$

wenn man die Lösungen aller vorhergehenden Gleichungen einsetzt. Ihre Integrale sind z. B. aus der Himmelsmechanik bekannt und werden in unserer ausführlichen Darstellung gegeben werden.

Zur Unterstützung der Theorie einerseits und zur Festlegung der Konstanten, insbesondere der Randbedingungen an den Enden des Drahtes andererseits wurden zahlreiche Versuche zur Ermittlung der Temperaturverteilung auf Platindrähten bei variiertem Luftdruck ausgeführt, und zwar für normalen Luftdruck mittels leicht schmelzbarer Reiterchen, für verdünnte Luft bis zum höchsten Vakuum mittels eines sehr feinen Thermoelementes, das durch Drehen eines Schliffes an die einzelnen Stellen des kreisförmig gebogenen Drahtes gebracht wurde. Die Eichung des Elementes erfolgte stets bei dem entsprechenden Luftdruck mittels eines in das Vakuumgefäß eingeführten Luftthermometers durch Heizung mit einem kleinen elektrischen Ofen. Ein Beispiel der erhaltenen Kurven zeigt Fig. 1. Bemerkenswert ist der starke Abfall der



Temperaturverteilung längs des Drahtes.

Fig. 1.

Temperatur an den Enden des Heizdrahtes. Bei Einsetzen der Randtemperatur in die Gleichung ergab sich theoretisch die gleiche Kurve, da Material (Platin) mit bekannter Wärmeleitungskonstante verwandt wurde.

§ 4. Statische Charakteristik des Barretters.

Aus der abgeleiteten und experimentell bestätigten Temperaturverteilung läßt sich als Integral die mittlere Temperaturerhöhung des Drahtes bestimmen, und man erhält

$$u_m = j^2 \cdot \frac{1}{2L}\int_{-L}^{+L} \varphi_2(x)dx + j^4 \cdot \frac{1}{2L}\int_{-L}^{+L} \varphi_4(x)dx + \cdots.$$

Der Widerstand ist nun:

$$W(j) = \frac{2L\sigma_{\vartheta_0}}{r^2\pi}(1 + \alpha u_m),$$

und dementsprechend sein Differentialquotient:

$$\frac{dW(j)}{dj} =$$

$$= \frac{4L\alpha\sigma_{\vartheta_0}}{r^2\pi}(j \cdot \mathfrak{M}\varphi_2 + 2j^3\mathfrak{M}\varphi_4 + 3j^5\mathfrak{M}\varphi_6 + \cdots).$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich eine Reihe von Eigenschaften der ersten Ableitung der $W(j)$-Kurve, die wir jetzt im Anschluß an die

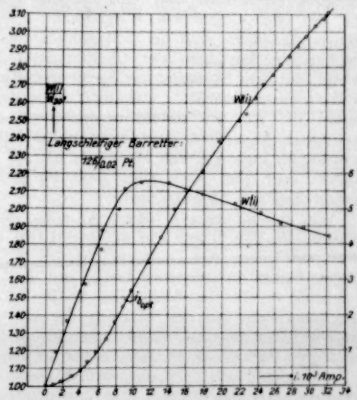


Fig. 2.

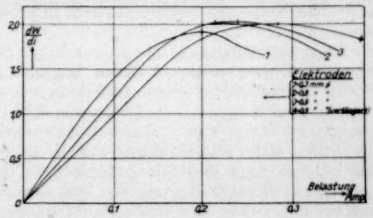


Fig. 3.

Experimente an Stelle der eigentlichen Charakteristik betrachten wollen. Sie sind jedoch für die Untersuchung der Empfindlichkeit des Barretters nicht direkt von Interesse; es wird daher genügen, sie kurz zu skizzieren. Die Kurve (Fig. 2) beginnt vom Nullpunkt aus mit

einer gewissen Steigung, biegt dann um und hat ein Maximum, darauf fällt sie schwach nach unten ab. Interessant ist auch die Abhängigkeit der Steigung von den einzelnen Konstanten (Länge, Dicke) des Barretterdrahtes und der Art der Elektroden (Fig. 3). Das theoretische Ergebnis wurde hier durch das Experiment vollständig bestätigt.

§ 5. Die Barretterempfindlichkeit.

Nach den Untersuchungen von K. E. F. Schmidt und den durch ihn veranlaßten Arbeiten hat die Kurve, welche die Empfindlichkeit des Barretters (d. h. den Brückenstrom bei Belastung des Barretters mit einer bestimmten Schwingung) in Abhängigkeit von dem untergelegten Gleichstrom zeigt, eine ähnliche Form wie die oben abgeleitete $W'(j)$-Kurve. Man könnte annehmen, daß deren Maximum, das ja das steilste Ansteigen der Charakteristik bedeutet, mit dem Optimum der Barretterempfindlichkeit zusammenfällt. Das trifft aber nicht genau zu, wie wir sowohl experimentell wie theoretisch feststellten. Das Optimum fällt nämlich immer kurz vor das Maximum der $W'(j)$-Kurve, liegt aber noch angenähert im geradlinigen Teil der Charakteristik.

Wie nun in unseren beiden Arbeiten, diese Zeitschr. **10**, 899, 1909 und **12**, 239, 1911, gezeigt wird, liegt das Optimum für alle Schaltungen immer an derselben Stelle, und in dem Ausdruck für die Empfindlichkeit des Barretters tritt danach die Art der Schaltung als eine bestimmte Konstante auf. Somit kommen als unabhängige Variable in Frage zunächst die Stärke des untergelegten Gleichstromes und dann die einzelnen Maße des Drahtes. Zur Vereinfachung der Rechnung nehmen wir Beschickung des Barretters mit übergelegtem Gleichstrom δI an und bezeichnen den entsprechenden Brückenstrom als „Normalempfindlichkeit". Bei Betrachtung ungedämpfter Wechselströme beliebiger Frequenz kommt man auf diesen Begriff der Normalempfindlichkeit durch Einführung einer „äquivalenten Stromstärke". Gedämpfte Schwingungen mit zeitweiligem Einsetzen sind exakt überhaupt nicht mit einfachen Mitteln zu behandeln, da man die Differentialgleichung allgemein mit Berücksichtigung der Zeit ansetzen müßte und außer der Größe der Dämpfung auch die Funkenzahl mit zu berücksichtigen hätte. Jedoch könnte man in diesem Falle die einzelnen ablaufenden gedämpften Schwingungen näherungsweise durch zeitweilige Belastung mit einem bestimmten Gleichstrom ersetzen, wie wir es in einer späteren Arbeit ausführen werden.

Gehen wir von dem in der oben zitierten Arbeit abgeleiteten Ausdruck für den Brückenstrom aus, so haben wir bei Untersuchung der Empfindlichkeit zwei verschiedene Wege einzuschlagen, einmal können wir die Empfindlichkeit und ihr Optimum für eine gegebene Stromstärke berechnen (Stromempfindlichkeit) und dann für eine gegebene Klemmenspannung (Voltempfindlichkeit), wobei der letzte Fall für die Praxis die größere Bedeutung haben wird, da die hochempfindlichen Barretter in den Schwingungskreisen hauptsächlich als Strommesser verwandt werden. Es ergibt sich demgemäß, daß die Ausdrücke $\frac{W'(i)}{W(i)}$, bzw. $\frac{W'(i)}{W^2(i)}$ zu einem Maximum zu machen sind. Fig. 4 zeigt die Gegenüberstellung einer experimentell aufgenommenen

Fig. 4.

Volt-Empfindlichkeitskurve mit der auf gleichen Maximalwert gebrachten Kurve $W'(i):W^2(i)$.

§ 6. Der Barretter im Schwingungskreis.

In der drahtlosen Telegraphie dient der Barretter zur Messung sehr kleiner Stromstärken; da er zur genügenden Empfindlichkeit einen höheren Widerstand haben muß, kann er nicht direkt in den Kreis eingeschaltet werden, in dem die Stärke der elektrischen Schwingung gemessen werden soll. Es wird daher der Barretter mit einer besonderen Selbstinduktion und Kapazität zusammen mit dem zu untersuchenden Schwingungskreis gekoppelt. Es entsteht nunmehr das Problem, die Stromstärke im vorhergehenden Kreise aus den Angaben des Barretters abzuleiten. Im folgenden soll jedoch gleich das allgemeinere Problem der Messung von ankommenden Schwingungen behandelt werden, wobei das Schaltungsschema (Fig. 5) in Frage

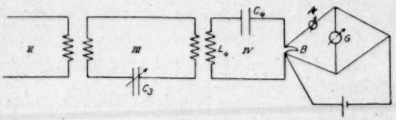


Fig. 5.

kommt. Im Kreise II klingt eine Schwingung ab, die durch

$$i_2 = I e^{-\delta_2 t} e^{\nu_2 j t}, \quad \text{hier } j = \sqrt{-1}$$

gegeben ist. In III tritt zu der durch die Kopplung aufgezwungenen Schwingung noch eine freie Schwingung hinzu, so daß die Gesamtschwingung gegeben wird durch

$$L_{33}\frac{d^2 i_3}{dt^2} + w_3\frac{di_3}{dt} + \frac{i_3}{C_3} = \\ = -(-\delta_2 + \nu_2 j)^2 I e^{-\delta_2 t} e^{\nu_2 j t} L_{23},$$

und nach Einführung der Abkürzungen (vergl. diese Zeitschr. **12**, 124, 1911)

$$\frac{d^2 i_3}{dt^2} + 2\delta_3\frac{di_3}{dt^3} + \nu_3^2 i_3 = F(t).$$

Die Bestimmung des Integrals der kompletten Differentialgleichung geschieht nach dem Lagrangeschen Verfahren, und ergibt unter Hinzunahme der Anfangsbedingungen, nämlich daß für $t = 0$

$$i_3 = \frac{di_3}{dt} = 0$$

wird,

$$i_3 = -\frac{L_{23}}{L_{33}}\cdot\frac{G}{Q} I e^{j(\chi+\psi)}\Big|e^{(-\delta_2+\nu_2 j)t} - \\ - \frac{\sqrt{\delta_3^2 - \nu_3^2} - \delta_2 + \nu_2 j + \delta_3}{2\sqrt{\delta_3^2 - \nu_3^2}} e^{-\delta_3 t + \sqrt{\delta_3^2 - \nu_3^2}\, t} \\ - \frac{\sqrt{\delta_3^2 - \nu_3^2} + \delta_2 - \nu_2 j - \delta_3}{2\sqrt{\delta_3^2 - \nu_3^2}} e^{-\delta_3 t - \sqrt{\delta_3^2 - \nu_3^2}\, t}\Big|.$$

Der Kreis IV, der Barretterkreis, ist nun an III gekoppelt. Der Barretterwiderstand ändert sich aber mit der Stromstärke in dem Bereich, in dem er verwendet wird, linear; somit ist

$$\frac{d^2 i_4}{dt^2} + 2\delta_4 i_4\frac{di_4}{dt} + \nu_4^2 i_4 = 0$$

die Eigenschwingung des Kreises, zu der dann als rechte Seite eine Größe von der Form

$$A(\alpha e^{\sqrt{\alpha t}} - b e^{\beta t} - c e^{\gamma t})$$

hinzutritt, wobei die Werte $A, \alpha, b, \beta, c, \gamma$ leicht zu erkennen sind. Die Gleichung ist nur durch Reihenentwicklung lösbar. Als Anfangsbedingungen treten hier für $t = 0$

$$i_4 = 0$$

und infolge des Spannungsabfalls am Barretter

$$\frac{di_4}{dt} \neq 0$$

hinzu. Die Entwicklung der Gleichung für vorliegendes Problem und im verallgemeinerten Falle gedenken wir baldigst zu geben.

Berlin-Charlottenburg, am 11. September 1911.

(Eingegangen 13. September 1911.)

Die Gleichung der Kurve der reversiblen Suszeptibilität.

Von R. Gans.

Ich hatte gezeigt[1]), daß die reversible Suszeptibilität $\varkappa$ eine reine Funktion der Magnetisierung M ist, unabhängig von der magnetischen Vorgeschichte, die das Material erlebt hat, und zwar daß diese Größe sich in der Form

$$\varkappa = \varkappa_0 \varphi\left(\frac{M}{M_\infty}\right) \qquad (1)$$

darstellt, wo $\varkappa_0$ die Anfangssuszeptibilität, M_∞ die Sättigungsmagnetisierung und φ eine universelle Funktion bedeutet, über die ich damals nichts aussagen konnte. Jetzt soll diese Funktion angegeben werden.

Ich behaupte, sie lautet in Parameterdarstellung

$$\varphi\left(\frac{M}{M_\infty}\right) = 3\left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{\mathfrak{Sin}^2 x}\right) \qquad (2)$$

$$\frac{M}{M_\infty} = \mathfrak{Ctg}\, x - \frac{1}{x}. \qquad (3)$$

Auf diese Funktion bin ich natürlich durch theoretische Überlegungen gekommen, auf die ich jedoch hier nicht eingehen will.

Die Prüfung nehmen wir mit Hilfe der Zahlenwerte vor, die ich an weichem Eisen gefunden habe[2]), weil bei dieser Substanz sich die Beobachtungen über den größten Bereich der $\frac{M}{M_\infty}$ erstrecken.

Es hatte sich aus zwei Versuchsreihen, die sich durch verschiedene Richtung der Magnetisierung voneinander unterscheiden, ergeben

Tabelle 1

M	$4\pi\varkappa$	M	$4\pi\varkappa$
9,5	145.4	9,8	146.4
161,2	144,9	69,16	145.4
348,9	135,5	171.4	143.7
618,6	113,8	744,2	98,0
852,9	86,99	887,4	76,76
1109	54,39	1148	37,68
1253	30,60	1276	24,48
1330	21,89	1316	20,39
1369	18,42	1363	17,00
1416	14,42	1417	13,33
1469	11,83	1478	10,87

Mit

$$M_\infty = 1700; \quad 4\pi\varkappa_0 = 146$$

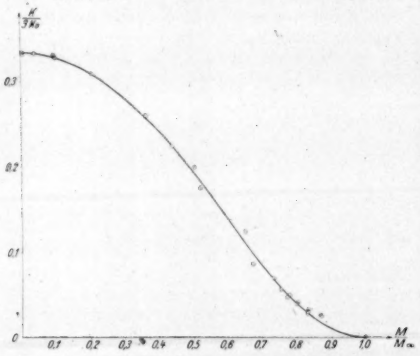
folgt die Tabelle 2.

1) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **33**, 1065, 1910; vgl. auch diese Zeitschr. 11, 988, 1910; Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **12**, 802, 1910.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **33**, 1093, 1910.

Tabelle 2.

$\frac{M}{M_\infty}$	$\frac{\varkappa}{3\varkappa_0}$	$\frac{M}{M_\infty}$	$\frac{\varkappa}{3\varkappa_0}$
0,0056	0,3320	0,0058	0,3343
0,095	0,3308	0,0407	0,3320
0,2052	0,3093	0,1008	0,3281
0,3639	0,2598	0,4378	0,2237
0,5017	0,1986	0,5220	0,1753
0,6524	0,1242	0,6753	0,0860
0,7370	0,0698	0,7508	0,0559
0,7825	0,0500	0,7741	0,0465
0,8054	0,0420	0,8019	0,0388
0,8331	0,0329	0,8337	0,0304
0,8642	0,0270	0,8696	0,0248



In dem Diagramm ist die gezeichnete Kurve die aus (2) und (3) berechnete theoretische Kurve. Als Abszisse ist $\frac{M}{M_\infty}$, als Ordinate $\frac{1}{3}\varphi$ aufgetragen. Zur Berechnung benutzte ich eine Funktionentabelle, die ich vor kurzem veröffentlicht habe[1]). Die Funktion $\mathfrak{Ctg}\, x - \frac{1}{x}$ ist dort mit $L(x)$, die Funktion $\frac{1}{x^2} - \mathfrak{Sin}^2 x$ mit $\frac{dL(x)}{dx}$ bezeichnet.

Die eingetragenen kleinen Kreise entsprechen den in Tabelle 2 aufgeführten Beobachtungen. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man überhaupt erwarten kann.

Es ist zu bemerken, daß der Punkt $\frac{M}{M_\infty} = 1$; $\frac{\varkappa}{3\varkappa_0} = 0$, d. h. der letzte Punkt der Kurve von mir nicht beobachtet ist, daß er sich aber aus den Messungen von Weiß[2]) über die Sättigung des Eisens ergibt, da die Lage dieses Punktes zum Ausdruck bringt, daß bei den größten erreichbaren Magnetisierungen $\frac{dM}{dH} = 0$ wird.

Bei der Beurteilung der Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist zu beachten, daß $M_\infty = 1700$ der von Weiß[2]) für Zimmertemperatur gemessene Wert für die Sättigung des Eisens ist, und daß $4\pi\varkappa_0 = 146$ sich aus dem von mir an meinem Material gemessenen Wert für die Anfangssuszeptibilität ergibt, daß also überhaupt keine willkürliche Konstante zur Anpassung der beobachteten Kurve an die berechnete benutzt wurde.

1) R. Gans, Gött. Nachr. 1911, S. 45.
2) P. Weiß, Journ. de Phys. 1910, S. 3.

Straßburg i. Els., 9. Oktober 1911.

(Eingegangen 14. Oktober 1911).

BESPRECHUNGEN.

Madame P. Curie, Traité de Radioactivité. 2 Bände. 446 u. 548 S. Paris, Gauthiers-Villars, Imprimeur-Libraire, Quai des Grands-Augustins 55. 1910.

Das einzige größere Lehrbuch der Radioaktivität, das wir bisher besaßen, ist das klassische Werk Rutherfords, dessen letzte Auflage im Jahre 1907 erschien. In der rasch fortschreitenden Entwicklung dieses noch so jungen Gebietes haben die letzten drei Jahre eine große Menge neuer Erkenntnisse gebracht und manchen Anschauungen, die früher nur als mögliche Hypothese in Betracht gezogen werden konnten, eine sichere Stütze geboten. Damit wurde aber auch das Bedürfnis nach einem Lehrbuch rege, das dem derzeitigen Stand der Erkenntnis volle Rechnung trägt. Frau Curie hat dieses Lehrbuch geschrieben und so geschrieben, wie es nur derjenige vermag, der selbst an der Entwicklung des Gebietes hervorragenden Anteil hat und vollständig über dem behandelten Stoff steht.

Das Werk umfaßt zwei Bände von je etwa 500 Seiten. Im ersten Band werden zunächst die für das Verständnis der radioaktiven Erscheinungen notwendigen Kenntnisse in einem ausführlichen Kapitel über Ionen und Elektronen vermittelt. Daran schließt sich eine Darlegung der Meßmethoden, die sich auf Ionisationserscheinungen gründen. Die folgenden Abschnitte bringen die allgemeinen Erscheinungen der Radioaktivität. Die Verf. hat sich im allgemeinen an die

historische Entwicklung gehalten, so daß hier die einzelnen radioaktiven Produkte zunächst nicht vom Standpunkte ihrer etwaigen genetischen Zusammengehörigkeit behandelt erscheinen. Dies bedingt zwar eine gewisse Breite der Darstellung und die Notwendigkeit mancher Wiederholungen im zweiten Band, läßt aber andererseits sehr klar den vollständigen Entwicklungsgang des Gebietes erkennen. Außerdem ermöglicht es auch die Berücksichtigung mancher noch ungelöster Einzelfragen, die in verschiedenen Originalarbeiten verstreut, leicht der Beachtung entgehen. Der letzte Abschnitt des ersten Bandes bringt die Theorie der radioaktiven Umwandlungen, wobei auch der allgemeine Fall, daß beliebig viele aneinander entstehende Umwandlungsprodukte vorhanden sind, behandelt wird.

Der zweite Band ist der speziellen Radioaktivität gewidmet. Nach einer eingehenden Darlegung der Natur der Strahlen und ihrer Wirkungen werden die einzelnen Umwandlungsreihen, wie sie uns derzeit bekannt sind, besprochen. Daran schließt sich ein Kapitel über die radioaktiven Mineralien. Den Schluß des Buches bildet der Abschnitt über die Radioaktivität des Erdbodens und der Atmosphäre.

Das vorliegende Werk ist ein Lehrbuch im besten Sinn des Wortes. Einen besonderen Vorzug desselben bildet die weitgehende Berücksichtigung der chemischen Darstellungsmethoden, ohne daß die physikalische Seite des Gebietes dadurch verkürzt erscheint. Die Verf. hat es verstanden, bei voller Wahrung der Übersichtlichkeit sämtlichen Arbeiten bis Ende 1910 auf dem Gebiet Rechnung zu tragen, und hat dadurch ein Handbuch der Radioaktivität geschaffen, das an Klarheit und Vollständigkeit kaum übertroffen werden kann. Gerade deswegen ist es aber zu bedauern, daß bei den Literaturangaben die Seitenzahlen fehlen und daß am Schlusse des Werkes kein Sachregister angefügt wurde. Beides könnte bei einer Neuauflage wohl leicht nachgeholt werden. Meitner.

W. Ebert u. J. Nußbaum, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Praktisch-angewandter Teil. Monographien über angewandte Elektrochemie. 38. Band. XII u. 367 S. mit 54 Figuren und 33 Tabellen im Text. Halle a. S., W. Knapp. 1910. M. 18.—

Das Buch bildet die Fortsetzung bezw. den Abschluß der in derselben Sammlung erschienenen ausgezeichneten Monographien: Hypochlorite und elektrische Bleiche. Theoretischer Teil von E. Abel (Bd. 17) und technisch-konstruktiver Teil von V. Engelhardt (Bd. 8). Das Gebiet der elektrischen Bleiche ist hiermit sowohl nach theoretischer als technischer Seite hin, wie wenige andere Gebiete der technischen Chemie und besonders der Elektrochemie, literarisch vorzüglich zugänglich.

Die Verfasser, die als Angestellte der Siemens & Halske A.-G., Berlin, selbst reichliche praktische Erfahrungen gesammelt haben, fassen zunächst in einem einleitenden Kapitel in sehr leicht verständlicher pädagogischer Weise die elektrochemischen Erscheinungen bei der Hypochloritdarstellung zusammen unter besonderer Hervorhebung der Umstände, die eine möglichste Vermeidung von Hypochloritverlusten gestatten. In einem zweiten Kapitel werden die technischen Einrichtungen zur elektrochemischen Gewinnung von Bleichflüssigkeit besprochen, als da sind: Salzlöseeinrichtungen, Konstruktionsmaterialien der Bleichelektrolyseure, Elektroden, Zirkulationsvorrichtungen, Kühlvorrichtungen, Aufbewahrungsvorrichtungen und endlich die derzeit auf dem Markt befindlichen Bleichelektrolyseure. Von diesen finden naturgemäß die Apparate nach dem System Siemens & Halske bezw. Kellner die eingehendste Würdigung, da sie den Verfassern am genauesten bekannt sind. Da Publikationen anderer Firmen über ihre Apparatentypen nur in sehr spärlichem Ausmaß vorliegen, so ist eine erschöpfende objektive Darstellung nicht möglich und daher Anlaß zu Kontroversen gegeben, die sich bereits an das Erscheinen des Buches geknüpft haben. In einem dritten Kapitel wird die Betriebsführung bei der elektrochemischen Gewinnung von Bleichflüssigkeit behandelt und in dem letzten, vierten, Kapitel endlich werden die chemischen Eigenschaften der Elektrolytbleichlauge, ihre analytische Untersuchung, Haltbarkeit und Anwendung, ihre Unterschiede gegen die Chlorkalkbleiche, sowie ihre Herstellungskosten besprochen. Wenn auch das Buch, in dem viel praktische Erfahrung konzentriert ist, in erster Linie für den praktischen Bleicher und für den Elektrochemiker von Wichtigkeit ist — beträgt doch der Wert der elektrischen Bleiche pro Jahr in der Textil- und Papier- bezw. Zelluloseindustrie zwei Millionen Mark —, so ist das Buch auch für den Physiker von Interesse, weil es gelegentlich zeigt, wie man an ein derartiges technisches Problem, sowohl was seine präparative als wirtschaftliche Seite anlangt, mit Hilfe der Mathematik herangehen kann und wie somit die in der Physik gebräuchlichen Methoden auch allmählich die technische Chemie ergreifen.

K. Jellinek.

Fr. Bidlingmaier, Erdmagnetische Seebeobachtungen und anschließende Untersuchungen. II. Teil: Deklination. Veröffentlichungen der Deutschen Südpolar-Expedition 1901—1903. Bd. V: Erdmagnetismus. 4. 27 S. 3 Tafeln. Berlin, Dietrich Reimer. 1911. M. 8.50

Nach den allgemeinen Betrachtungen des ersten Teiles erscheinen hiermit die Ergebnisse der Deklinationsbeobachtungen auf hoher See. Statt des bei ähnlichen Unternehmungen seither fast ausschließlich benutzten Peilkompasses geschahen diesmal die Messungen auch mit einem Deviationsmagnetometer, wobei der Verf. die Methode der Schattenstiftazimute neu einführte, d. h. das Azimut der Sonne durch den Schatten eines zentralen Stiftes auf den Teilkreis übertrug. Die Genauigkeit betrug $^1/_4$ bis $^1/_2$ Grad, ist also sehr gut. Daneben beobachteten die Schiffsoffiziere mit dem Peilkompaß.

An Hand seiner zahlreichen Messungen zeichnet der Verf. für die durchfahrenen Gebiete Isogonen. Sie weichen von den Karten der Seewarte stärker ab, als man erwartete. Dasselbe hat ja auch die erste Reise des Carnegieschiffes der Carnegieinstitution für alle gebräuchlichen Karten nachgewiesen. Wie der Verf. zeigt, liegt die Ursache in falscher Ansetzung der Werte für die Säkularvariation, denn die Abweichungen sind den tatsächlichen Säkularvariationen proportional.

Der Verf. untersucht die Verteilung der Säkularvariationen im ganzen durchfahrenen Gebiete durch Vergleich mit den Karten von Sabine (1840) und Creak (1880) und schlägt als dringenden Wunsch vor, an geeigneten Orten regelmäßig besuchte Säkularstationen zu unterhalten, da nur hierdurch die amtlichen Karten fehlerfrei erhalten werden können.

A. Nippoldt.

Heinrich Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. Nach Riemanns Vorlesungen bearbeitet. 1. Bd. 5. Aufl. gr. 8. XVIII u. 528 S. mit 81 Abbildungen. Braunschweig. Fr. Vieweg & Sohn. 1910. M. 12.—, geb. M. 13.60

Die neue Auflage des allen Studierenden der Mathematik und Physik unentbehrlichen „Riemann-Weber" ist im wesentlichen ein Abdruck der vorigen, vierten Auflage. Es sind nur einige ergänzende Paragraphen (z. B. über die Gamma-Funktion, über das Fouriersche Theorem für Funktionen mehrerer Veränderlicher, über Besselsche Funktionen höherer Ordnung), sowie ein ganzer Abschnitt hinzugefügt, der „das allgemeine elektrostatische Problem" zum Inhalt hat. Die letztere Ergänzung soll ein Beispiel sein für die Anwendung der Methode der Integralgleichungen auf Probleme der mathematischen Physik; die hier auseinandergesetzte Beersche Modifikation der Neumannschen Methode des arithmetischen Mittels gehört ja zu den Vorläufern der heutigen Theorie der Integralgleichungen. Es wird in Aussicht gestellt, daß der zweite Band eine Anwendung dieser Theorie auf die Schwingungen einer elastischen Membran enthalten soll. In dem zweiten Bande soll auch das Relativitätsprinzip berücksichtigt werden. — Die Sätze des § 31 über die Differentiation und Integration gleichmäßig konvergenter Reihen sind leider in der unrichtigen Formulierung der vorigen Ausgabe abgedruckt worden. M. Born.

Berichtigungen.

In der Abhandlung von P. Ludewig, Ein Dämpfungsmesser für die Praxis der drahtlosen Telegraphie (diese Zeitschr. **12**, 763—771, 1911), Seite 767, II. Spalte, Zeile 2 von unten statt Fig. 11 muß es heißen Fig. 10; Seite 769, I. Spalte, Zeile 4 von oben ist statt Fig. 10 Fig. 11 zu setzen.

In der Abhandlung von K. R. Koch, Der Neubau des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule Stuttgart (diese Zeitschr. **12**, 818—831, 1911), Seite 822, Anmerk. 3, statt 26 muß es heißen 260 Amp.; ferner steht der Buchstabe *D* in Fig. 1 (Seite 823) und Fig. 2 (Seite 824) nicht an der richtigen Stelle, er gehört nicht zu den schwarzen Olgefäßen, sondern zu dem darunter befindlichen grauen Gefäß.

Die Abhandlung R. A. Houstoun (diese Zeitschr. **12**, 800—806, 1911) ist übersetzt aus vom Autor übersandten Korrekturbogen der Proc. Roy. Soc. London.

Zu dem Berichte über die XIX. Jahresversammlung des Verbandes Deutscher Elektrotechniker, München 1911, ist nachzutragen, daß der darin erwähnte Beschluß der Internationalen Elektrotechnischen Kommission bezüglich der Bezeichnung der Größen des Ohmschen Gesetzes damals nur den Vorschlag eines Ausschusses von vier Delegierten der Kommission (Köln, Mai 1911) darstellte, nunmehr aber auf der Tagung der Internationalen Elektrotechnischen Kommission in Turin (September 1911) zum Beschluß erhoben worden ist. Das Ohmsche Gesetz soll danach geschrieben werden: $E = IR$ (in großen Buchstaben, nicht, wie seinerzeit angegeben, in kleinen Buchstaben; nicht *I* Konsonant, sondern *I* Vokal). A. Wertheimer.

Tagesereignisse.

Preisausschreiben der Deutschen Meteorologischen Gesellschaft. Die Deutsche Meteorologische Gesellschaft schreibt einen Preis von 1000 (eintausend) Mark aus für einen kurzen allgemein verständlichen Leitfaden der Meteorologie mit besonderer Rücksichtnahme auf den deutschen Reichswetterdienst. Die Bedingungen sind von dem Vorsitzenden der Gesellschaft (Geheimen Regierungsrat Professor Dr. G. Hellmann, Berlin W. 56, Schinkelplatz 6) zu beziehen.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Erlangen Dr. J. Würschmidt für Physik, an der Universität Münster Dr. Alois Timpe (bisher an der Technischen Hochschule Aachen) für Mechanik, an der Universität Wien Dr. W. Kohlrausch und Dr. Schmidt für Physik, an der Universität Straßburg Dr. N. Papalexi für Physik, an der Universität Czernowitz Dr. Erwin Kruppa für Geometrie.

Ernannt: Dr. J. H. Clo von der Universität Chicago zum Professor der Physik an der Tulane University in New Orleans, der Professor der Chemie an der Universität von Alabama Dr. Benj. F. Lovelace zum Associate-Professor der Chemie an der Johns Hopkins University in Baltimore, der Assistant Professor der Physik an der Cornell-Universität in Ithaca Dr. George Sylvanus Moler zum ord. Professor der Chemie an derselben Hochschule, Dr. J. P. Montgomery vom Mississippi Agricultural and Mining College zum Adjunktprofessor an der Staatsuniversität von Alabama, der wissenschaftliche Hilfsarbeiter am Geodätischen Institut in Berlin-Potsdam Dr. Gustav Förster zum Observator ebenda, der Privatdozent an der Böhmischen Universität Prag Dr. Jiri Baborovsky zum a. o. Professor der physikalischen Chemie an der gleichen Hochschule, Lektor Dr. N. A. Langlet zum Professor für Chemie und chemische Technologie an Chalmers tekniska Läroanstalt (Polytechnikum) in Göteborg, der Dozent für Luftschiffahrt, Flugtechnik und Kraftfahrzeuge an der Technischen Hochschule Stuttgart Alexander Baumann zum ord. Professor für die gleichen Fächer an derselben Hochschule, der Professor für Chemie am Washburn College und Präsident der Kansas Academy of Science Dr. F. B. Dains zum Associate-Professor für organische Chemie an der University of Kansas in Lawrence, der Professor für Chemie an der University of Colorado in Boulder Dr. John B. Ekeley zum State Chemist am Colorado State Board of Health, der Lecturer für physikalische Chemie an der Universität Birmingham Dr. Alexander Findlay zum ord. Professor für Chemie am University College of Wales in Aberystwyth, der a. o. Professor am Lyzeum Dillingen Dr. Anton Weber zum ord. Professor der Physik und Mathematik ebenda, der a. o. Professor an der Universität Freiburg i. B. Dr. Georg Meyer zum ord. Honorarprofessor der physikalischen Chemie ebenda.

Verliehen: Dem ord. Professor für Markscheide- und Meßkunde an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Karl Haußmann und dem ord. Professor für darstellende Geometrie Dr. Ernst Kötter ebenda der Titel Geheimer Regierungsrat.

Nobelpreise 1911. Physik: Geheimrat Professor Dr. Wilhelm Wien in Würzburg, Chemie: Mme Pierre Curie in Paris.

In den Ruhestand: Der Collegial Professor der Chemie an der Johns Hopkins University Dr. Edward Renouf.

Gestorben: Der ord. Professor der allgemeinen chemischen Analyse an der Facultad de Ciencias der Spanischen Zentral-Universität in Madrid Dr. Juan Fages y Virgili, der frühere Professor der Chemie an der Universität Kristiania und spätere Inhaber der Apotheke „Nordstjernen" daselbst Dr. Hans Hvoslef, der Chemiker W. H. Buchanan in Philadelphia, der Professor der Mathematik am Boston College und frühere Direktor des Ebro-Observatoriums für kosmische Physik in Tortosa Dr. Mariam Balcells S. J.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.